

**Beurteilung bekannter und
Entwicklung neuer Analysenverfahren
für Eisenschwamm**

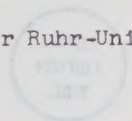
Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

Von Diplom-Chemiker
TAHER MAHMOUDIAN
aus Torbat/Iran

1977

**Beurteilung bekannter und
Entwicklung neuer Analysenverfahren
für Eisenschwamm**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum



Von Diplom-Chemiker

Taher Mahmoudian

aus Torbat/Iran

1977



Dissertation eingerichtet: 12.1.1977

Tag der mündlichen Prüfung: 4.2.1977

Referent: Prof. Dr. H. Specker

1. Korreferent: Prof. Dr. H. Sabrowsky

2. Korreferent: Prof. Dr. W. Kirmse

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. G. Bergmann

Die vorliegende Arbeit wurde in den Laboratorien der August Thyssen-Hütte AG durchgeführt.

Dem ehemaligen Leiter der Chemischen Laboratorien, Herrn Prof. Dr. Walter Koch, danke ich für den interessanten Themenvorschlag, dem Vorstand der August Thyssen-Hütte AG für die Genehmigung der Arbeit und die großzügige Unterstützung.

Für die ständige Förderung gebührt mein Dank den Herren Dr. Ernst Büchel, Walter Dobner, Dr. Klaus Knop, Dr. Hartmut Mattner und insbesondere Dr. Hermann Bosch.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Hermann Specker, danke ich für die zahlreichen Diskussionen und wertvollen Anregungen.

Nicht zuletzt danke ich allen Mitarbeitern der August Thyssen-Hütte AG, die mir bei der Durchführung des experimentellen Teils der Arbeit geholfen haben.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546603_0001

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung und Problemstellung	1
1.1 Bedeutung von Eisenschwamm	1
1.2 Chemisch-mineralogischer Aufbau von Eisenschwamm	1
1.3 Analytische Beurteilung von Eisenschwamm und Problemstellung der Arbeit	3
2. Stand der Kenntnisse zur Analytik teilreduzierter Eisenrohstoffe und Versuchsplan	6
2.1 Elementanalyse einschließlich Gesamteisen und ergänzende Methode	6
2.2 Naßchemische Bestimmung des metallischen und des zweiwertigen Eisens	8
2.2.1 Die Silberthiocyanat-Methode	8
2.2.2 Die Quecksilberchlorid-Methode	9
2.2.3 Die Kupfersulfat-Methode	9
2.2.4 Die Jod-Methanol-Methode	10
2.2.5 Die Brom-Ester-Methode	10
2.2.6 Die Eisen(III)-chlorid-Methode	10
2.2.7 Die Brom-Methanol-Methode	12
2.3 Bestimmung des metallischen Eisens über die Magnetwägung	14
2.4 Bestimmung des metallischen Eisens sowie anderer Phasen mit Hilfe der Röntgenanalyse anhand von DEBYE-SCHERRER- und Pulverdiffraktometer-Aufnahmen	16
2.5 Bestimmung der eisenhaltigen Phasen über den MOSSBAUER-Effekt	21
2.6 Bestimmung des an Eisen gebundenen Sauerstoffs mit Hilfe thermoanalytischer bzw. gasanalytischer Methoden	22
2.7 Beurteilung der Schrifttumsangaben	25

Experimenteller Teil

3.	Untersuchte Proben, titrimetrisches Brom-Methanol-Verfahren (ISO)	28
3.1	Eisenschwammproben von Purofer	28
3.1.1	Probenahmebedingungen in der Puroferanlage und Probenaufbereitung	28
3.1.2	Elementanalysen	29
3.1.3	Verbindungen bzw. Phasen	32
3.2	Eisenschwammproben anderer Herkunft	37
3.3	Sonderproben	40
3.3.1	Herstellung von Wüstit (FeO-l) aus Feijao-Eisenerz	40
3.3.2	Getemperte Wüstitprobe (FeO-getempert)	43
3.3.3	Magnetische Reinigung von Kiruna B-Erz (Herstellung der Probe " Fe_3O_4 ")	45
3.3.4	Stahlsinter	46
3.3.5	Elektrolytisch isoliertes Eisencarbid (" Fe_3C ")	46
3.3.6	Kohlenstoffreicher Stahl	47
3.3.7	Siliciumreicher Stahl	49
3.4	Bezugssubstanzen	49
3.5	Ueberprüfung des Brom-Methanol-Verfahrens einschließlich der Eisen(II)-Bestimmung	50
3.5.1	Zur Durchführung des Verfahrens	50
3.5.2	Genauigkeit der Methode und Löslichkeit des metallischen Eisens	53
3.5.3	Löslichkeit von Eisenoxiden	54
3.5.4	Löslichkeit von Eisencarbid und anderen, nicht sauerstoffhaltigen Eisenverbindungen bzw. Phasen in Brom-Methanol	56
3.6	Untersuchung von Eisenschwamm (Purofer)	56
3.7	Weitere Proben	61
4.	Weiterentwicklung des Brom-Methanol-Verfahrens durch Einsatz einer photometrischen Endbestimmung	62
4.1	Nachteil der maßanalytischen Methoden	62

4.2	Brom-Methanol-Phenanthrolin-Methode	62
4.3	Zur Durchführung des Verfahrens	63
4.4	Manuelle photometrische Messungen	63
4.5	Automatische photometrische Messungen	65
4.6	Einfluß verschiedener Metallionen auf die photometrische Eisenbestimmung mit 1,10-Phenanthrolin	69
5.	Eisen(III)-chlorid-Methode	72
5.1	Möglichkeiten für die anschließende Bestimmung des zweiwertigen Eisens	75
6.	Versuche zur gasanalytischen Erfassung des an Eisen gebundenen Sauerstoffs in einer Thermoanalysen-Apparatur	77
6.1	Thermoanalysenanlage	77
6.1.1	Elektrisch beheizter Ofen	78
6.1.2	Temperaturregelgerät zur Steuerung des Ofens	78
6.1.3	Thermowaage	78
6.1.4	Probentiegel und Thermoelemente	79
6.1.5	Elektronischer Meß- und Registrierteil für DTA und TG	80
6.1.6	Gasanalysatoren für CO und CO ₂	80
6.1.7	Eichung der Gasanalysatoren (CO und CO ₂)	80
6.2	Erfassung des an Eisen gebundenen Sauerstoffs mit Koks als Reduktionsmittel	81
6.3	Erfassung des an Eisen gebundenen Sauerstoffs mit Ruß als Reduktionsmittel	82
6.4	Gasanalytische Bestimmung des an Eisen gebundenen Sauerstoffs durch Reduktion mit Wasserstoff	87
6.4.1	Umrüstung der Anlage zur Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel	88
6.4.2	Aufstellung eines Eichdiagramms	88

6.4.3	Reduktion der Eisenschwammproben "Purofer" mit Wasserstoff	90
6.4.4	Reduktion von SiO_2 -reichem Eisenschwamm und reinem Fayalit mit Wasserstoff	93

7.	Diskussion der Ergebnisse	96
----	---------------------------	----

8.	Zusammenfassung	104
----	-----------------	-----

9.	Literaturverzeichnis	108
----	----------------------	-----

Anhang I	117
----------	-----

Anhang II	122
-----------	-----

Anhang III	125
------------	-----

Anhang IV	128
-----------	-----

Anhang V	131
----------	-----

1. Einleitung und Problemstellung

1.1 Bedeutung von Eisenschwamm

Eisenschwamm ist außerhalb des Hochofens im festen Zustand reduziertes Eisenerz. Seine Herstellung gewinnt anstelle des Hochofenprozesses zunehmend an Bedeutung, und zwar vor allem an Standorten mit relativ hohen Kokspreisen. Eisenschwamm kann bei allen Stahlherstellungsverfahren als qualitätsregulierender Ersatz für Schrott und Erz sowie möglicherweise besonders im Elektrostahlwerk auch als überwiegender Metallträger eingesetzt werden ¹⁾.

Die Bemühungen, Eisenerz außerhalb des Hochofens auf rationelle Art zu reduzieren, laufen schon seit Jahrzehnten. Die Zahl der heute bekannten Verfahren dürfte bei über zweihundert liegen. Davon haben einige inzwischen Eingang in die industrielle Praxis gefunden ²⁾.

Diese Direktreduktion wird vorwiegend mit Gemischen aus Wasserstoff und Kohlenoxid (Hyl- ³⁾, Purofer- ⁴⁾, Misdrex-Verfahren ⁵⁾), in besonderen Fällen aber auch mit festen Reduktionsmitteln ⁶⁾ wie Kohle, Koks oder Anthrazit (Krupp Eisenschwamm, SIRM oder Höganäs) durchgeführt. Mit Hilfe des H₂-CO-Gemisches lassen sich stückige Eisenerze und gebrannte Eisenerzpellets, jeweils vorwiegend hämatitischer Art, unterhalb von 1050 °C ⁷⁾ durch eine Festkörper-Gas-Reaktion zu Eisen reduzieren. Die äußere Form des Stückerzes ändert sich hierbei kaum; deshalb wird Eisenschwamm auch als "metallisiertes Eisenerz" bezeichnet. Eisenschwamm kann bis über 90 % metallisches Eisen (Fe_{met.}) aufweisen.

1.2 Chemisch-mineralogischer Aufbau von Eisenschwamm

Beim Reduktionsprozeß dringt das Reduktionsgas zunächst durch Risse und Poren in die Erzstücke ein und schreitet dann in jedem einzelnen "Erzkorn" von außen nach innen

In der Praxis dürfte es jedoch zu keiner vollständigen Gleichgewichtseinstellung kommen. Gewisse Reste an Magnetit (Fe_3O_4) im Innern der "Erzkörner" sind deshalb nicht auszuschließen.

Wichtig ist weiterhin, daß Wüstit (FeO) unterhalb 570°C zerfallen kann ^{12, 13)} gemäß Gleichung:



Diese Reaktion ist vor allem bei langsamer Abkühlung zu erwarten. Ihr Ausmaß, die Teilchengröße des sekundär gebildeten Eisens und der Grad der Umhüllung dieses α -Eisens durch Eisenoxid hängen stark von den Reduktionsbedingungen ab und sind darüber hinaus verfahrensspezifisch. So kann von Bedeutung sein, daß bestimmte Eisenschwammsorten unter N_2 gekühlt, während andere Qualitäten in heißem Zustand brikkettiert werden.

Vor allem der Umhüllungsgrad des Eisens mit Oxiden dürfte für die Analytik erhebliche Bedeutung haben.

Weiterhin ist beim Abkühlen bzw. Abschrecken eine gewisse Oberflächenoxidation möglich, wobei sich auch dreiwertiges Eisen bilden kann.

Bei einer Probenahme in heißem Zustand müssen daher die der Produktion entsprechenden Abkühlungsbedingungen eingehalten werden.

1.3 Analytische Beurteilung von Eisenschwamm und Problemstellung der Arbeit

Die wesentlichen chemischen Gütemerkmale des Eisenschwamms sind einerseits das Gesamteisen, andererseits eine Maßzahl für die erfolgte Reduktion ⁺⁾ , wie z. B.

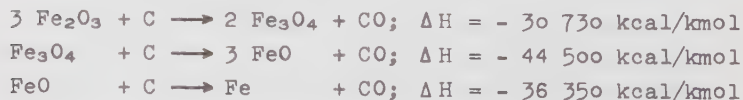
⁺⁾ Die Bezeichnung Reduktionsgrad wird in der Praxis in unterschiedlicher Weise angewandt und deshalb hier vermieden.

- a) der Gehalt an metallischem Eisen, ergänzt durch das zweiwertige Eisen. Unter metallischem Eisen wird nach ISO (International Organisation for Standardization) ¹⁴⁾ alles nicht an Sauerstoff gebundene Eisen verstanden, also das gesamte als Metall, Carbide, Sulfid, Silicid usw. vorliegende Eisen;
- b) der Metallisierungsgrad als Verhältnis des metallischen Eisens zum Gesamteisen. Diese Größe stellt nur bei einer bekannten Relation zwischen zwei- und dreiwertigem Eisen im Restoxid eine eindeutige Charakterisierung dar ^{+) ;}
- c) der Gehalt des noch an Eisen gebundenen Sauerstoffs (Restsauerstoff);
- d) der Sauerstoffabbau als Verhältnis des aus dem Erz entfernten Sauerstoffs zum ursprünglich im Erz vorhandenen Sauerstoff.

Bei diesen Kenngrößen wird vorausgesetzt, daß das Material praktisch frei ist von anderen leicht reduzierbaren Metallen wie Nickel und Chrom. Andernfalls sind die Definitionen zu ändern. Aus metallurgischer Sicht sind ferner die Gehalte und Bindungsformen der Begleitelemente von großer Bedeutung.

Die Erfassung des Gesamteisens ¹⁵⁾ ist problemlos. Bei der Maßzahl für die Reduktion sind dagegen noch einige Fragen offen.

⁺⁾ Wesentlich sind folgende Wärmetönungen ¹⁶⁾



Das bedeutet, daß die Reduktionsenergie zur Entfernung des noch an Eisen gebundenen Sauerstoffs um den Faktor 1,5 höher ist, wenn statt zweiwertigem nur dreiwertiges Eisen vorliegt. Wichtig ist nur die Wertigkeitsstufe des Eisens bzw. die Menge des an Eisen gebundenen Sauerstoffs, nicht aber die Bindungsform (Wüstit, Magnetit, Hämatit) im einzelnen.

In der bisherigen Praxis wird das Ausmaß der Reduktion fast nur über das metallische Eisen und den daraus ermittelten Metallisierungsgrad beurteilt. Zusätzlich wird in manchen Fällen das zweiwertige Eisen ermittelt.

Das metallische Eisen wird dabei mit Hilfe selektiv wirkender naßchemischer Lösemethoden erfaßt. Diese Methoden sind jedoch recht aufwendig oder aber mit anderen Nachteilen, z. B. hinsichtlich der anschließenden Bestimmung des zweiwertigen Eisens, verbunden. Sie bedürfen daher der Rationalisierung. Vor allem aber fehlt die endgültige Absicherung, zumal bei bestimmten "kritischen" Proben verschiedene Methoden zu unterschiedlichen Resultaten geführt haben. Es ist noch fraglich, ob diese naßchemischen Verfahren bei "kritischem" Material überhaupt alles metallische Eisen erfassen können, was einen Vergleich mit völlig anderen Methoden erforderlich macht.

In der vorliegenden Arbeit sollte ein optimales Verfahren für die Bestimmung des metallischen und des zweiwertigen Eisens bzw. für den an Eisen gebundenen Sauerstoff ermittelt werden. Das Verfahren soll sicher, allgemein anwendbar und möglichst einfach sein.

Hierzu ist es notwendig, zunächst die bekannten Verfahren umfassend zu überprüfen und erforderlichenfalls weiterzuentwickeln. Wegen der genannten möglichen Grenzen der Naßchemie ist es wichtig, zumindest als Vergleich Verfahren heranzuziehen, die nicht über das selektive naßchemische Lösen verlaufen. Um den Untersuchungsplan aufstellen zu können, muß im folgenden Teil der Arbeit zunächst auf die nach dem jetzigen Kenntnisstand vorhandenen analytischen Möglichkeiten näher eingegangen werden.

2. Stand der Kenntnisse zur Analytik teilreduzierter Eisenrohstoffe und Versuchsplan

Als Kontrollmethode ist die Gesamtanalyse einschließlich Gesamtsauerstoff ($O_{\text{ges.}}$) und die rechnerische Ermittlung des an Eisen gebundenen Sauerstoffs zweckmäßig. Derartige Bilanzuntersuchungen sind noch nicht praktiziert worden. Die erforderliche Elementanalyse, ergänzt durch das gebundene Wasser, gehört jedoch zum Stand der Stahlwerksanalytik. Hierauf wird in Abschnitt 2.1 eingegangen. Außerdem werden hier ergänzende Methoden, z. B. zur Ermittlung der Kohlenstoffbindung, behandelt.

Die naßchemischen Methoden für die Bestimmung des metallischen Eisens ($Fe_{\text{met.}}$) werden in Abschnitt 2.2 beschrieben und beurteilt. In den weiteren Abschnitten wird auf die physikalischen und gasanalytischen Möglichkeiten (Festkörpermethoden) eingegangen.

2.1 Elementanalyse einschließlich Gesamteisen und ergänzende Methoden

Die Bestimmung der Mehrzahl der Begleitelemente in Eisenschwamm kann heute nach verschiedenen Methoden wie Photometrie ¹⁷⁾, Atomabsorptionsspektrometrie ¹⁸⁾ oder Röntgenfluoreszenzspektrometrie ¹⁹⁾ mit hoher Genauigkeit erfolgen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Elemente - außer Kohlenstoff und Gesamtsauerstoff - mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und in wenigen Fällen mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) bestimmt.

Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs ($C_{\text{ges.}}$) (evtl. Carbonat, an Eisen als Fe_3C gebundener und freier Kohlenstoff) erfolgte nach der Verbrennungsmethode. Der Kohlenstoff wurde in Sauerstoffatmosphäre zu CO_2 verbrannt und dieses dann infrarotspektrometrisch ge-

messen ²⁰⁾. Zur Bestimmung des freien Kohlenstoffs wurden durch Behandlung mit Salzsäure die Carbide zersetzt ²¹⁾, wobei die Kohlenwasserstoffe ausgetrieben wurden. Der evtl. vorhandene Carbonatkohlenstoff wird ebenfalls verflüchtigt. Der verbleibende freie Kohlenstoff wurde abfiltriert und anschließend coulometrisch bestimmt ²²⁾. Für die Bestimmung bzw. Feststellung des Eisencarbids in Eisenschwamm können die Salpetersäure-Isolierung ²³⁾ oder die elektrolytische Isolierung ²⁴⁾ (s. Abschnitt 3.3.5) verwendet werden.

Das gebundene Wasser wird durch Erhitzen der Probe bei 500 bis 600 °C frei; dieses wird von Magnesiumperchlorat absorbiert ²⁵⁾ und anschließend gewogen.

Die Bestimmung des Gesamtsauerstoffs erfolgte nach der Trägergasmethode unter Argon-Schutzgasatmosphäre im Graphittiegel. Hierbei wird eine entsprechende Menge Kohlenmonoxid gebildet, welches anschließend infrarotspektrometrisch gemessen wurde ²⁶⁾.

Für die Bestimmung des Gesamteisens ($\text{Fe}_{\text{ges.}}$) wurde die REINHARD-ZIMMERMANN-Methode (Titration mit Kaliumdichromat) verwendet. Es handelt sich um die gleiche Methode wie bei der Bestimmung des metallischen Eisens mittels Brom-Methanol und Titration (genaue Vorschrift in Anhang 1).

In Sonderfällen wurde die Bestimmung - ebenfalls im Hinblick auf die entsprechende Methode bei metallischem Eisen (s. Anhang 2) - photometrisch durchgeführt.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse wurde nicht eingesetzt, weil ein spezielles Aufschlußverfahren erforderlich ist und das Röntgenfluoreszenzgerät für hohe Bereiche über 70 % Fe nicht geeicht war.

2.2 Naßchemische Bestimmung des metallischen und des zweiwertigen Eisens

Im Eisenhüttenlaboratorium erfolgt die Bestimmung des metallischen Eisens, die z. B. auch in granalienhaltigen Schlacken erforderlich ist, fast nur durch selektives Lösen in neutralen oder schwach sauren oxidierenden Flüssigkeiten. Der umgekehrte Weg, z. B. das beim Beizen ²⁷⁾ eingesetzte selektive Lösen der Oxide in Säuren mit Inhibitorzusatz, ist zu ungenau. Dasselbe gilt für naßchemische Methoden in Verbindung mit Magnet- oder Schwerkettentrennungen ²⁸⁾. Auch die Messung des bei Säureeinwirkung entstehenden Wasserstoffs ²⁹⁾ scheidet aus, da dreiwertiges Eisen sowie Carbide stören. Schließlich sind die bisherigen elektrolytischen Techniken, wie sie zur Carbidisolierung aus kompakten Stahlproben (s. Abschnitt 3.3.5) verwendet werden, für poröse Eisenschwammproben nicht geeignet. Anschließend werden die wichtigsten oxidativen Methoden diskutiert.

Die Bestimmung des zweiwertigen Eisens im Rückstand erfolgt grundsätzlich durch Lösen in Salzsäure und Titration mit Kaliumdichromat. Voraussetzungen hierfür sind geeignete Filter sowie günstige Filtrations- und Auswaschbedingungen. Ein großes Filtrativvolumen ist unerwünscht.

2.2.1 Die Silberthiocyanat-Methode verläuft im Prinzip nach der Gleichung



Die Silberthiocyanatlösung enthält Ammoniumsalze und weist pH 5,2 auf. Die Reaktion verläuft während 30 min in wässrigem Medium ³⁰⁾ neben zugesetztem Diäthyläther ³¹⁾ bei dessen Siedetemperatur.

Nach der Filtration wird das Rhodanid zerstört. Dabei ausgeschiedener Schwefel wird durch eine zweite Filtration entfernt. Anschließend wird das Eisen maßanalytisch oder photometrisch bestimmt. Genaue Einhaltung des pH-Wertes ist wichtig. Das Verfahren nimmt mehr als 3 Stunden in Anspruch. Die Bestimmung des Eisen(II)-oxids im Rückstand ergibt keine reproduzierbaren Werte. Das Verfahren hat sich für die Untersuchung von Schlacken bewährt, wird aber neuerdings weniger eingesetzt.

2.2.2 Für die Quecksilberchlorid-Methode ³²⁾ gilt



Die Behandlung der Probe mit einer wäßrigen HgCl_2 -Lösung beruht auf der von WIENER und E. MERCK ³³⁾ entwickelten Methode.

Feinteiliges vorreduziertes Erz wird unter CO_2 -Atmosphäre und ständigem Rühren langsam zum Sieden erhitzt und einige Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Bei manchen Proben wurde ein Zusatz von Essigsäure ³⁴⁾ empfohlen. Nach der Filtration wird das Eisen maßanalytisch bestimmt. Bei bestimmten Sorten von vorreduzierten Erzen wurden Minderbefunde bis zu 3 % beobachtet. Die Feinteiligkeit des Eisenschwamms ist bei diesem Verfahren besonders wichtig. Schlacken werden kaum angegriffen. Eine Bestimmung des zweiwertigen Eisens im Rückstand ist nicht möglich. Das Verfahren dauert etwa 4 Stunden.

2.2.3 Bei der Kupfersulfat-Methode wird nach 12 Stunden ³⁵⁾ die Cu-Abnahme der verwendeten Kupfersulfatlösung, die Menge des abgeschiedenen Kupfers oder die in Lösung gegangene Eisenmenge ³⁶⁾ bestimmt. Aufgrund der unter-

schiedlichen Befunde der verschiedenen Autoren muß man die Methode als noch nicht abgesichert bezeichnen. Um zweiwertiges Eisen bestimmen zu können, müssen die Rückstände mit Kaliumcyanid (30 %) behandelt werden ³⁷⁾.

- 2.2.4 Nach der Jod-Methanol-Methode ³⁸⁾ wird zwar das metallische Eisen gelöst, es bestehen aber Schwierigkeiten, das freie überschüssige Jod in Alkohol mit wäßriger Natriumthiosulfat-Lösung zu titrieren. Ein Entfernen des Jods aus der Lösung ist ebenfalls mit Schwierigkeiten verbunden. Bei der Jod-Methanol-Methode werden die Carbide nur teilweise und die Nitride überhaupt nicht erfaßt.
- 2.2.5 Das Brom-Ester-Verfahren wurde von BEECHLY ³⁹⁾ für die Isolierung von Aluminiumnitrid eingeführt. Untersuchungen von RABALD ⁴⁰⁾ ergaben, daß die Brom-Mischungen mit Äthylacetat und auch mit höheren Alkoholen (schon Äthanol) bei Zimmertemperatur unwirksam sind. Ein Lösen des metallischen Eisens findet erst bei erhöhten Temperaturen statt. Das Verhalten der Carbide gegenüber Brom-Ester ist weitgehend ungeklärt. Das gelöste Eisen wird nach Abrauchen der Brom-Ester-Mischung maßanalytisch bestimmt. Das Verfahren dauert 5 Stunden. Aus den genannten Gründen ist das Brom-Ester-Verfahren für die Bestimmung des metallischen Eisens nicht zu empfehlen.
- 2.2.6 Die Eisen(III)-chlorid-Methode verläuft gemäß der Formel



Diese Methode wurde von WILNER im Jahre 1880 durch sein Quecksilber(II)-chlorid-Verfahren ersetzt, aber von A. CHRISTENSEN ⁴¹⁾ im Jahre 1905 erneut für die Bestimmung von metallischem Eisen in Ferrum reductum vorgeschlagen.

Ein 30 bis 45 min dauerndes Rühren oder eine 15 min dauernde Ultraschallbehandlung bewirken bei Zimmertemperatur die Auflösung des metallischen Eisens sowie ähnlich reagierender Metalle, wie z. B. Mn, Ni, Co.

Nach Filtration wird das entstandene zweiwertige Eisen durch eine Redoxtitration bestimmt. Die Gesamtdauer beträgt weniger als 1 h. Die anderen Metalle werden mit-erfaßt. Silicium z. B. aus Ferrosilicium reagiert allerdings nur teilweise.

Da viele Eisenschwammqualitäten keine "eisenähnlichen" Metalle enthalten, wurde die Methode häufig zur Bestimmung des Metallisierungsgrades eingesetzt und von schwedischer Seite als ISO-Vorschlag ⁴²⁾ eingereicht (s. Anhang 4).

Nach dieser Vorschrift werden 0,2 g Eisenschwamm mit 35 ml Lösung ($250 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ in Wasser lösen und auf 1 Liter verdünnen) während 45 min bei Zimmertemperatur geschüttelt. Danach wird mit Wasser auf 100 ml verdünnt. Nach Absetzen des Niederschlages wird ein aliquoter Teil mit Kaliumdichromat-Lösung titriert.

Diese Methode ergab in verschiedenen Laboratorien Abweichungen gegenüber der Brom-Methanol-Methode in Höhe von einigen Prozenten metallischen Eisens. In diesem Zusammenhang wurde die Vorschrift als ISO-Vorschlag wieder zurückgezogen. Daß an anderer Stelle Übereinstimmung mit dem Brom-Methanol-Verfahren erzielt wurde, weist darauf hin, daß Einzelheiten wie Gefäßquerschnitt, Intensität des Schüttelns und auch Kornform (nicht nur das Maximalkorn) von Bedeutung sein können.

Die Methode wurde in den Laboratorien der Mannesmannwerke wie folgt weiterentwickelt. Es werden 50 ml Eisen(III)-chlorid-Lösung verwendet und ein Magnetrührer eingesetzt. Daraufhin wurde Übereinstimmung mit dem Brom-Methanol-Verfahren erzielt.

Bereits früher wurde von THYSSEN NIEDERRHEIN Oberhausen (TNO) eine Vorschrift ⁴³⁾ bekanntgegeben, die ebenfalls im Anhang wiedergegeben ist. Hiernach werden 0,5 g Probe mit 200 ml Lösung (120 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in Wasser lösen und zum Liter verdünnen) während 30 min unter magnetischem Rühren gelöst. Mit Ammoniumchlorid-Lösung (10 %) wird auf 500 ml aufgefüllt und nach partiellem Filtrieren ein aliquoter Teil titriert. Die Methode führt weitgehend zur Uebereinstimmung mit dem Brom-Methanol-Verfahren. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde nach diesem Verfahren gearbeitet.

Zur Bestimmung des zweiwertigen Eisens im Rückstand der Eisen(III)-chlorid-Behandlung wird in dem schwedischen ISO-Vorschlag eine Empfehlung gegeben. Hiernach ist mit einer separaten Einwaage von 0,4 g Eisenschwamm und mit Filtration zu arbeiten. Die Methode ist noch nicht überprüft. Eine Eisen(III)-chlorid-Vorschrift zur Bestimmung von metallischem und zweiwertigem Eisen aus einer Einwaage ist noch nicht bekannt.

- 2.2.7 Die Brom-Methanol-Methode ist wahrscheinlich das Verfahren mit der breitesten Anwendung zum selektiven Lösen von Metallen ⁴⁴⁾. Bei der Untersuchung von Stählen wird sie vor allem zur Freilegung von Oxideinschlüssen ⁴⁵⁾ benutzt. Die verwendeten Geräte und die methodischen Vorschläge sind etwa die gleichen, die BEEGLY ⁴⁶⁾ bei der Isolierung von Aluminiumnitrid mittels Brom-Ester einsetzte. In beiden Fällen werden die metallischen Anteile in siedenden Reaktionsgemischen gelöst und die oxidischen Rückstände abgetrennt. Es wurde allerdings festgestellt, daß FeO und eventuell auch Fe_3O_4 durch siedendes Brom-Methanol etwas angegriffen werden kann.

Hierzu ist interessant, daß nur Brom-Methanol, nicht aber Brom-Ester und Brom-Aethanol, bereits bei Zimmertemperatur reagiert. Offensichtlich dient Methanol nicht

nur als Lösungsmittel ⁴⁷⁾, sondern ist selbst an der Reaktion beteiligt. Bezeichnend für den Reaktionsablauf ist, daß weit mehr Brom gebunden wird, als der eingesetzten Probenmenge entspricht. Nach RABAID ist der eigentlich wirksame Bestandteil die zwar wenig beständige, aber in der Mischung laufend neu gebildete Brom-Ameisensäure. Dadurch könnte die relativ hohe Reaktionsfähigkeit der Brom-Methanol-Mischung erklärt werden.

Für die Bestimmung des metallischen Eisens arbeitet man deshalb bei Zimmertemperatur. Die nachstehend umrissene Arbeitsweise, die auch von deutscher Seite als ISO-Vorschlag ⁴⁸⁾ eingereicht wurde, wird sehr häufig angewandt.

Die Probe wird während 10 min mit 5 % Brom enthaltendem Methanol behandelt, nach Filtrieren und Verkochen des Broms wird das gelöste Eisen maßanalytisch bestimmt. Die ausführliche Vorschrift wird im Anhang wiedergegeben. Die Bestimmung dauert etwa 4 Stunden, eine Verkürzung wäre dringend erwünscht.

Die Brom-Methanol-Methode ist eisenspezifisch, sie ist bisher die einzige, die eine anschließende Bestimmung des zweiwertigen Eisens im Rückstand ermöglicht. Die Methode wurde allerdings nur durch Untersuchungen an Gemischen aus Erzen und Ferrum reductum abgesichert.

Zum abschließenden Vergleich ist hervorzuheben, daß neben der Brom-Methanol-Methode nur die Eisen(III)-chlorid-Methode in die engere Wahl kommt. Die Eisen(III)-chlorid-Methode hat den Vorteil, daß sie weniger als 1 Stunde dauert; sie ist aber nicht eisenspezifisch, außerdem muß die anschließende Bestimmung des zweiwertigen Eisens im Rückstand noch ausgearbeitet werden.

2.3 Bestimmung des metallischen Eisens über die Magnetwägung

Das Verfahren beruht auf der magnetischen Anziehungskraft ⁴⁹⁾ in einem inhomogenen Magnetfeld. Wenn das magnetische Feld die Probe zu sättigen vermag und der Feldstärkegradient dH/dx konstant ist ⁵⁰⁾, können gravitative und magnetische Kraft mit einer geeigneten Waage getrennt bestimmt werden.

Das erforderliche inhomogene Magnetfeld wird in der Regel durch Elektromagnete erzeugt. In Abhängigkeit vom Erregerstrom und Luftspaltbreite ⁵¹⁾ liegen die erzielbaren Feldstärken zwischen 10 - 35 koe.

Die Konstanz des Feldstärkegradienten dH_y/dx wird durch spiegelsymmetrisch abgeschliffene Polschuhe ⁵²⁾ über einen gewissen Bereich realisiert: dH_y/dx ist die Änderung des Feldes in der vorgegebenen x Richtung (Meßrichtung), wobei Y die Mittellinie der Feldachse des Magneten ist.

Wenn das zu untersuchende Material magnetisch gesättigt ist, gilt folgende Beziehung

$$P = m / 981 \cdot dH / dx \cdot \sigma,$$

wobei P das magnetische Moment, das mit einer Waage gemessen wird, m die Masse und σ deren Sättigungsmagnetisierung ist, d. h. bei bekannten Feldstärkegradienten und bekannter Sättigungsmagnetisierung ist die gemessene Kraft lediglich abhängig von der Menge m des magnetischen Anteils.

Dieses elegante Verfahren erfährt dadurch gewisse Einschränkungen, daß der σ -Wert des zu bestimmenden Stoffes zwar in heterogenen Gemengen keine Änderung erfährt, wohl aber durch homogen gelöste Stoffe (Legierungen).

Bei pulverförmigen Proben kommt hinzu, daß die Korngröße die Messung derart beeinflußt, daß bei zunehmender Feinheit geringere magnetische Momente gemessen werden.

Eigene Erfahrungen liegen mit dem Typ "Satmagan" der finnischen Firma (OUTOKUMPU OY Instrument Division Tapiola Finnland) vor. Die Satmagan-Waage benutzt einen Permanentmagneten (Alnico). Die Feldstärke ist begrenzt. Die magnetische Sättigung ist in vielen Fällen z. B. bei hohen Gehalten an metallischem Eisen nicht zu erreichen. Hierin unterscheidet sich diese Waage von einem entsprechenden Gerät der Firma Krupp, bei welchem ein Elektromagnet hohe Feldstärke und magnetische Sättigung bei der Messung ermöglicht.

Mit der Satmagan-Waage wurden Messungen an einem Eisen-erz (Kiruna B) im Zuge einer Prospektierung vorgenommen, außerdem wurden Messungen an Sinter durchgeführt, der einen ähnlichen mineralogischen Aufbau hatte. Im Falle von Kiruna B mit einem mittleren Fe(II)-Gehalt von 20 % wurde eine Standardabweichung von 0,1 %, bei Sinter mit 8 % Fe(II)-Gehalt die von 0,2 % beobachtet.

Als Eichbasis wurden Gemische von Fe_3O_4 - d. h. Kiruna B-Erz mit Quarz - verwendet. Für die Untersuchungen von Eisenschwammproben bestehen jedoch wesentliche Einschränkungen, die näher begründet werden sollen. Diese Argumente haben voraussichtlich auch Gültigkeit bei Verwendung von Waagen, die für Eisenschwamm besser geeignet erscheinen, z. B. dem Gerät der Firma Krupp.

Die Einschränkungen kommen dadurch zustande, daß zwischen den verschiedenen magnetischen Phasen wie α -Eisen, Magnetit und evtl. weiteren Verbindungen nicht unterschieden werden kann. Deshalb ist auf diese Weise die gewünschte Genauigkeit nicht zu erzielen.

Bessere Möglichkeiten zur Unterscheidung der verschiedenen magnetischen Phasen dürften sich mit Hilfe thermomagnetischer Methoden ⁵³⁾ ergeben. Hierbei werden Messungen unterhalb und oberhalb der CURIE-Temperatur der einzelnen Verbindungen durchgeführt. Eine derartige Apparatur stand nicht zur Verfügung; außerdem sind noch keine entsprechend genauen Messungen bekannt.

2.4 Bestimmung des metallischen Eisens sowie anderer Phasen mit Hilfe der Röntgenanalyse anhand von DEBYE-SCHERRER- und Pulverdiffraktometer-Aufnahmen -----

Hinsichtlich der Mengenanteile an bestimmten Phasen liefert die Röntgenfeinstrukturanalyse an Pulvern vorwiegend qualitative bis halbquantitative Aussagen.

Oft wird eine Relativgenauigkeit von 20 % schon als günstig angesehen ⁵⁴⁾. Es gibt allerdings Fälle, wie z. B. die Quarzbestimmung in Silikasteinen, bei der am Röntgendiffraktometer eine Absolutgenauigkeit von 0,5 % für den Quarzanteil erreicht wird ⁵⁵⁾.

Zur Beurteilung des Reduktionsgrades von Eisenschwamm scheidet die direkte röntgenspektrometrische Bestimmung des metallischen Eisens wegen mangelnder Genauigkeit aus, d. h. 0,2 % Fe können mit dieser Methode auf keinen Fall erfaßt werden. Günstiger ist es, röntgenspektrometrisch die oxidischen Phasen Hämatit (Fe_2O_3), Magnetit (Fe_3O_4), Wüstit (FeO) und Fayalit ($2 \text{ FeO} \cdot \text{SiO}_2$) zu bestimmen und vom chemisch ermittelten Gesamteisen abzuziehen.

Wegen der Ueberlagerung von Reflexionspeaks ist aber auch auf diesem Wege nach dem jetzigen Stand die erforderliche Genauigkeit nicht zu erzielen.

Für derartige Untersuchungen sind mit Zählrohren ausgestattete Geräte optimal. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Röntgenfeinstrukturuntersuchungen lediglich zur Be-

urteilung von Rückständen der einzelnen Löseverfahren herangezogen, wobei im wesentlichen das DEBYE-SCHERRER-Verfahren angewandt wurde. Aus Gründen der besseren Uebersicht werden die entsprechenden Ergebnisse bereits in diesem Literaturteil aufgeführt. Hierbei erfolgte die Vorgabe der Präparate in folgender Weise ⁵⁷⁾:

a) Glasfaden-Methode

Ein Glasfaden wurde an der Spitze mit Siliconfett benetzt und anschließend mit dem pulverförmigen Probenmaterial in Berührung gebracht. Eine gewisse Menge des Materials blieb am Glasfaden haften. Hiervon wurde ein Beugungsspektrum aufgenommen.

b) Markröhrchen-Methode

Bei dieser Methode wird die Probe in ein Kapillarröhrchen aus Lindemann-Glas mit 0,3 mm Durchmesser gefüllt.

Für die Untersuchungen nach der DEBYE-SCHERRER-Methode stand ein Gerät Müller-Mikro 91 (jetzt Philips) zur Verfügung. Als Röntgenstrahlung wurde hauptsächlich die einer Chromröhre verwendet. Die einzelnen DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen wurden vorwiegend auf Fe, FeO, Fe₃O₄ und Fe₂O₃ hin ausgewertet, wobei die folgenden Linienintensitätsabstufungen herangezogen wurden.

sss = sehr sehr schwach, ss = sehr schwach, s = schwach,
m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, ssst = sehr
sehr stark

Nach dieser Intensitätsskala wurden die entsprechenden Mengenangaben anhand von Eichpräparaten geschätzt.

Aus dem gemessenen Glanzwinkel ϑ eines jeden Reflexes werden mit Hilfe der BRAGG'schen Gleichung $n\lambda = 2d \cdot \sin \vartheta$ die Netzebenenabstände (d) errechnet ⁵⁸⁾.

Anschließend werden d-Werte mit Hilfe der ASTM-Kartei ausgewertet.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse einiger Proben den chemisch-analytisch ermittelten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 1: Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen im Vergleich zu chemisch ermittelten Werten

Bezeichnung der Probe	röntgenographisch			chemisch		
	Fe _{met.}	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe _{met.}	FeO berechnet aus Fe(II) %	Fe ₂ O ₃ berechnet aus Fe(III) %
Malmberget-Briketts	viel	-	-	83,39	7,54	2,98
Malmberget-Briketts-Rückstand (Br.-Meth.)	-	wenig	viel	-	47,45	19,13
ISO-Probe II	viel	-	-	81,9	2,70	10,06
ISO-Probe II-Rückstand (FeCl ₃)	etwas	Sp.	Sp.	3,-	14,92	55,58
FeO-1	-	viel	-	0,2	82,76	15,11
FeO-ge-tempert	wenig	viel	viel	5,6	60,24	33,4

Betrachtet man das Isolat der ISO-Probe II (Eisenoxide neben wenig metallischem Eisen), so ist zu schließen, daß die Oxide hier nicht kristallin, sondern röntgenamorph vorliegen.

Die drei Proben FeO-1, FeO-getempert (s. Abschnitt Sonderproben) und Malmberget-Briketts-Eisenschwamm (s. Abschnitt 3.1) wurden ergänzend mit einem Röntgendiffraktometer (Philips) untersucht ⁺). Die Ergebnisse (Bild 2, 3, 4) erscheinen genauer als die nach der DEBYE-SCHERRER-Methode erzielten Werte ⁵⁹⁾. Insbesondere läßt sich durch Diagrammvergleich aussagen, daß die Probe FeO-1 fast kein α -Eisen (bestimmt unter 0,1 %) enthält.

Wie schon eingangs festgestellt, reicht aber auch die Zählrohrmethode nicht für die genaue Bestimmung des metallischen Eisens in Eisenschwamm aus.

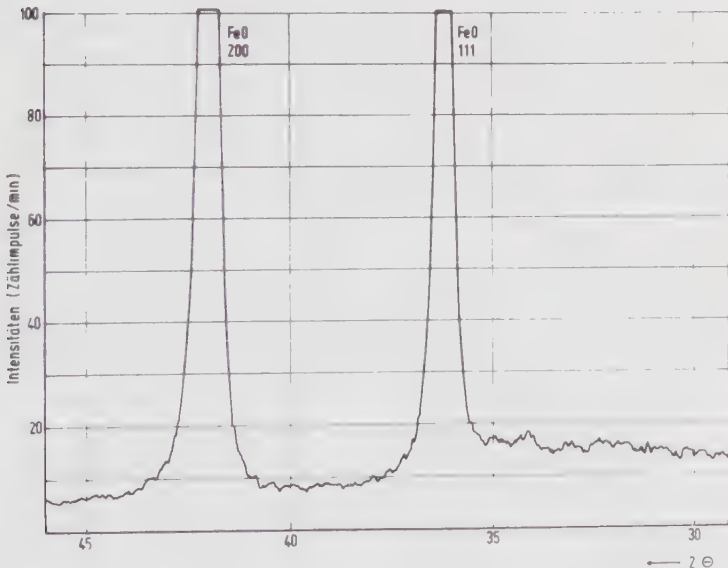


Bild 2: FeO-1 (Diffraktometeraufnahme)

⁺) Die Durchführung dieser Messungen hat Herr Dr. H. Ambs/ATH-Ruhrort freundlicherweise ermöglicht.

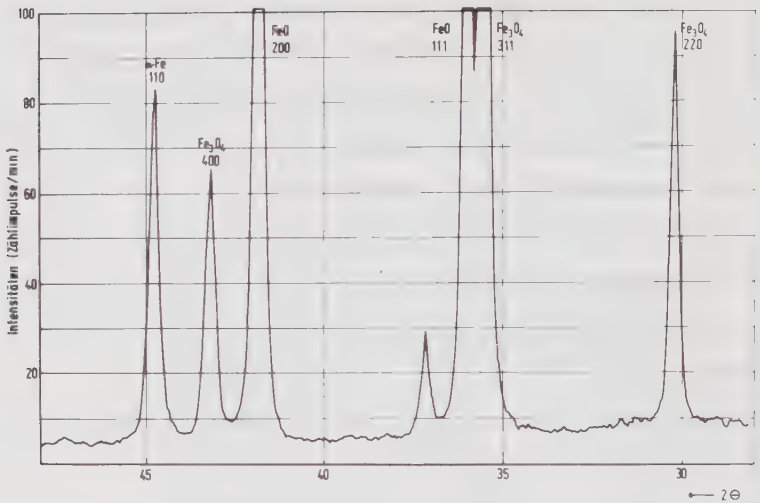


Bild 3: FeO-getempert (Diffraktometeraufnahme)

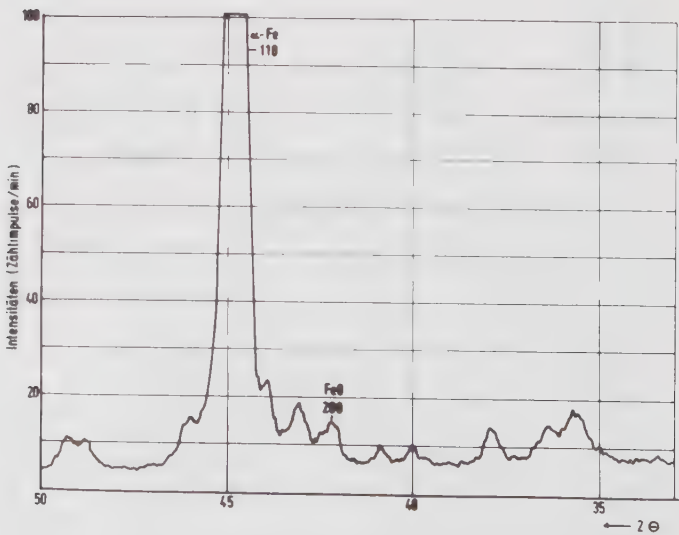


Bild 4: Malmberget-Briketts-Eisenschwamm (Diffraktometeraufnahme)

2.5 Bestimmung der eisenhaltigen Phasen über den MÖSSBAUER-Effekt

Der MÖSSBAUER-Effekt (1958 von R. L. MÖSSBAUER entdeckt) beruht auf der rückstoßfreien Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen ⁶⁰, ⁶¹).

Als Quelle verwendet man die Muttersubstanz des MÖSSBAUER-Isotops (z. B. ⁵⁷Fe oder ⁵⁷Co), eingebaut in eine Festkörpermatrix (z. B. Cu). Der Festkörper ist erforderlich, da bei Gasen und Flüssigkeiten die γ -Strahlung durch den Rückstoßeffect überlagert wird, was die benötigte scharfe Resonanz verhindert ⁶²).

Erst durch den Einbau in die Festkörpermatrix gelingt die Präparation einer Einzellinienquelle mit fast natürlicher Linienbreite. Der in die Festkörpermatrix eingebaute γ -Strahler emittiert dann mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit (DEBYE-WALLER-Faktor) γ -Linien, die weder durch Rückstoß verschoben noch durch Gitterschwingungsanregungen ⁶³) verbreitet sind. Für das Resonanzexperiment erteilt man der Quelle oder dem Absorber eine definierte Dopplergeschwindigkeit ⁶⁴) (z. B. rotierende Scheibe, Lautsprechermembran). Hierdurch läßt sich die emittierte γ -Energie variieren, und zwar in einer Größenordnung, die den von der chemischen Bindungsform abhängigen Anregungszuständen entspricht. Da sich diese bindungsabhängige Anregung der hauptsächlichen γ -Absorption überlagert, kann man durch definiertes Bewegen der MÖSSBAUER-Quelle die Resonanzbedingungen optimieren ⁶⁵).

Aus diesen "Resonanzgeschwindigkeiten" kann man Aussagen über die Energieniveaus des Absorberkerns ⁶⁶) machen. Diese Energieniveaus werden beeinflußt durch die Hyperwechselwirkungen:

- a) Isomerieverschiebung
- b) Hyperfeinfeld
- c) Quadropolverschiebung

Angewandt auf ^{57}Fe kann man aus der Isomerieverschiebung den Wertigkeitszustand des Eisenatoms im Festkörper ⁶⁷⁾ ablesen.

Aus dem Hyperfeinfeld kann man Aussagen über Bindungszustand und Valenz des Eisens ⁶⁸⁾ machen. Weiter wird eine Aussage über die Verteilung der Eisenatome oder -ionen auf verschiedene Gitterplätze möglich.

Die Spektren des metallischen Eisens, FeO , Fe_2O_3 sowie Fe_3O_4 wurden durch Einsatz der MÖSSBAUER-Spektroskopie einzeln bzw. paarweise ⁶⁹⁾ aufgenommen. Eine Ueberlagerung der einzelnen charakteristischen Spektren ergibt jedoch ein sehr kompliziertes Summenspektrum, welches schwer aufzulösen ist. Insbesondere bei wenig kristallinen Proben tritt Linienverbreiterung der einzelnen Phasen auf, was die Untersuchung sehr erschwert. Genaue Gehaltsbestimmungen sind deshalb noch nicht bekannt.

Grundsätzlich erscheinen quantitative Bestimmungen der interessierenden Bindungsformen des Eisens möglich. Hierbei dürfte die Bestimmung von metallischem, carbidischem und sulfidischem Eisen mit anschließender Aufsummierung verhältnismäßig ungenau sein. Der bessere Weg ist wahrscheinlich die Bestimmung der Oxidphasen und deren Subtraktion vom chemisch ermittelten Gesamteisen. Aber auch auf diesem Weg dürfte nach dem jetzigen Stand die angestrebte Genauigkeit nicht zu erreichen sein.

2.6 Bestimmung des an Eisen gebundenen Sauerstoffs mit Hilfe thermoanalytischer bzw. gasanalytischer Methoden

Aufgrund der leichteren Reduzierbarkeit von Eisenoxiden im Vergleich zu fast allen anderen in Eisenschwamm vorhandenen Oxiden erscheint eine selektive Reduktion möglich. Aus diesem Grund werden nachstehend entsprechende thermoanalytische bzw. gasanalytische Methoden

kritisch referiert. Eine allgemeine Uebersicht von D. SCHULTZE ⁷⁰⁾ ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Für die gestellte Aufgabe kommen nur wenige der Methoden in die engere Wahl. Auf die Thermomagnetometrie wurde in Abschnitt 2.3 kurz eingegangen.

Tabelle 2 Thermische Untersuchungsmethoden (nach D. SCHULTZE)			
Verfahren	Meßgröße	Stoffänderungen	
		Physikalische	Chemische
a) Mechanische Untersuchungen			
Dilatometrie	Lange Volumen	+	+
Penetrometrie	Viskosität (Eindringen einer Sonde)	+	+
Thermogravimetrie	Gewicht	-	++
b) Untersuchung thermischer Parameter			
Differential-thermoanalyse	Temperaturdifferenz zu einem Vergleichskörper	++	++
Differential-kalometrie	Spezifische Wärme	++	++
c) Untersuchung elektrischer und magnetischer Größen			
Thermo-magnetometrie	Magnetische Suszeptibilität	(+)	(+)
Widerstands-messungen	Elektrische Leitfähigkeit	(+)	(+)
d) Gasuntersuchungen			
Thermomanometrie	Druck gasförmiger Zersetzungsprodukte	-	(+)
Thermovolumetrie	Volumen gasförmiger Zersetzungsprodukte	-	(+)
Gasenwicklungs-analyse	Wärmeleitfähigkeit gasförmiger Zersetzungsprodukte	-	(+)
Massenspektrometrische thermoanalyse	Konzentration gasförmiger Zersetzungsprodukte	-	(+)
Emanations-thermoanalyse	Abspaltung von Radon	(+)	(+)
e) Röntgenographische Untersuchung			
Hochtemperatur-röntgenbeugung	Intensität von Röntgen reflexen	++	++
f) Optische Untersuchungen			
Dynamische Reflex-spektroskopie	Reflexionsspektrum	(+)	(+)
Erwärmungs-mikroskopie	Visuelle Beobachtung	+	(+)

- nicht nachweisbar + nachweisbar
(+) bedingt nachweisbar ++ quantitativ auswertbar

Die Differentialthermoanalyse (DTA) erfaßt die bei bestimmten Temperaturen auftretenden Wärmetönungen. Gemessen wird die Temperaturdifferenz zwischen der Untersuchungssubstanz und einer thermisch indifferenten Vergleichssubstanz, die beide in gleicher Weise hochgeheizt werden. Man kann mit beliebigen Gasen oder im Vakuum arbeiten ⁷¹⁾.

Dieses Verfahren wurde schon für Grundlagenuntersuchungen an Eisenoxiden ⁷²⁾ eingesetzt, nicht aber für quantitative Sauerstoffbestimmungen. Die Genauigkeit der Methode ist begrenzt.

Die Thermogravimetrie (TG) erfaßt in entsprechender Weise die beim Hochheizen eintretenden Gewichtsänderungen ⁷³⁾. Auch dieses Verfahren wurde noch nicht für die quantitative Bestimmung von Sauerstoff in Eisenoxiden eingesetzt. Es ist eine höhere Genauigkeit als bei der DTA zu erwarten. Geräteeigenschaften, wie z. B. die thermische Dehnung des den Tiegel tragenden keramischen Armes, sind von entscheidender Bedeutung.

Bei der Gasentwicklungsanalyse oder Heißeextraktion werden schließlich die freigesetzten bzw. durch Reduktion entstandenen Gase analysiert. Es können die beim Hochheizen oder bei konstanter Temperatur auftretenden Effekte erfaßt werden. Die Gasanalyse selbst erfolgt neuerdings meist direkt an den Gasen durch Messung der Infrarotabsorption oder Wärmeleitfähigkeit, wobei eine gaschromatographische Trennung vorangehen kann. Bewährt haben sich aber auch die früheren Methoden, bei denen nach Absorption z. B. von CO₂ oder SO₂ in wäßrigen Lösungen eine Messung durch Coulometrie, Konduktometrie oder direkte manuelle Titration erfolgte.

In einer geeigneten Thermoanalysenapparatur können DTA, TG und Gasanalyse gleichzeitig während des Hochheizens oder Abkühlens vorgenommen werden, was eine gute Uebersicht ermöglicht. Die Gasanalyse läßt sich mit relativ wenig Aufwand recht genau durchführen, während bei üblichen Apparaturen die Genauigkeit von DTA und TG begrenzt ist.

Wichtig ist die Bestimmung des Gesamtsauerstoffs im Rahmen einer Heißeextraktion durch Reduktion der Oxide mit

Kohlenstoff bei etwa 1 600 °C und anschließender Infrarotmessung. Diese Methode wurde bereits in Abschnitt 2.1 genannt. Die Standardabweichungen liegen bei 0,2 %. Der lediglich an bestimmte Elemente gebundene Sauerstoff wurde auf diese Art noch nicht bestimmt.

Eine Methode zur Erfassung des an Eisen gebundenen Sauerstoffs durch Reduktion mit Wasserstoff wurde dagegen von THYSEN NIEDERRHEIN ⁷⁴⁾ schon konzipiert. Gemessen wird die Gewichtsabnahme nach dem Glühen. Berücksichtigt werden muß die Änderung des Kohlenstoffgehaltes.

Hierbei wurden die Eisen- und Manganoxide bei 1 100 °C quantitativ reduziert. Die Reaktionstemperatur wird innerhalb von 10 min durch stufenweises Hochschalten des Ofens eingestellt und anschließend 30 min lang konstant gehalten. Ein Teil des Kohlenstoffs wird zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt und entweicht, was berücksichtigt werden muß.

Die Methode ist vielversprechend, aber noch nicht abgesichert. Vor allem liegen keine Werte an SiO₂-reichen Substanzen vor, die eine Beurteilung der Störungen durch Reduktion des Siliciumdioxids ermöglichen können.

2.7 Beurteilung der Schriftumsangaben

Als Ergebnis der Literatursichtung ist festzustellen, daß die Voraussetzungen für eine Gasanalyse mit Sauerstoffbilanz und für die Errechnung des Gehaltes des an Eisen gebundenen Sauerstoffs gegeben sind; das gleiche gilt für eine phasenanalytische Uebersicht.

Bei den naßchemischen Methoden für metallisches Eisen sind die Brom-Methanol-Methode und die Eisen(III)-chlorid-Methode am günstigsten. Andere Methoden, die eben-

falls auf der Oxidation in neutralen oder nur schwach-sauren Flüssigkeiten beruhen, weisen keinerlei Vorteile auf und versprechen vor allem keinen Ausweg bei "kritischen" Substanzen.

Die phasenanalytischen Festkörpermethoden Magnetwägung, Röntgenanalyse und MÖSSBAUER-Effekt sind für eine allgemein anwendbare Bestimmung des Metallisierungsgrades nicht oder noch nicht einsatzfähig. Spezielle Betriebskontrollen erscheinen mit Hilfe von Magnetwägung möglich. Die Röntgenfeinstrukturanalyse ermöglicht die halbquantitative Gehaltsabschätzung der oxidischen Phasen, die bei der Brom-Methanol-Behandlung freigelegt wurden. Die quantitative Bestimmung des α -Eisens im unbehandelten Eisenschwamm dürfte dagegen viel zu ungenau sein.

Wesentlich günstiger liegen die Möglichkeiten für eine gasanalytische selektive Erfassung des an Eisen (und ähnlich reagierenden Metallen) gebundenen Sauerstoffs. Eine Reduktion mit Kohlenstoff erscheint aufgrund früherer Untersuchungen zur Bestimmung des Gesamtsauerstoffs relativ schwierig: Bei Vorliegen von Fayalit liegen die Reduktionskomponenten sehr dicht beisammen. Trotzdem erscheint es interessant, diese Trennung nochmals zu versuchen.

Aufgrund thermodynamischer Angaben liegen für die Reduktion mit Wasserstoff die Verhältnisse günstiger. Hierzu liegt die mit Hilfe der Gewichtsabnahme arbeitende Vorschrift von THYSSEN NIEDERRHEIN vor, die jedoch einer breiteren Absicherung bedarf. Auch ist die angewandte Gravimetrie bei dem C-haltigen Material wegen der evtl. eintretenden Bildung von Kohlenwasserstoffen ungünstiger als eine Erfassung des entstandenen Wassers.

Dies führte zu folgendem summarischen Versuchsplan:

- a) Grundlagenuntersuchungen durch Gesamtanalyse einschließlich Gesamtsauerstoff und Versuche einer Berechnung des an Eisen gebundenen Sauerstoffs;
- b) Ueberprüfung und Weiterentwicklung der Brom-Methanol-Methode für metallisches Eisen unter Beibehaltung des im Rahmen der ISO vorgeschlagenen Löseverfahrens, jedoch Einsatz der hier im Vergleich zu der bisherigen Titrimetrie wesentlich einfacheren Photometrie;
- c) analoge Ueberprüfung der Eisenchloridmethode;
- d) Versuche zur Erfassung des an Eisen gebundenen Sauerstoffs in einer Thermoanalysen-Apparatur durch Reduktion mit Kohlenstoff und Bestimmung von CO und CO₂ durch Infrarotmessung;
- e) analoge Versuche durch Reduktion mit Wasserstoff und H₂O-Erfassung durch Infrarotmessung.

In die Untersuchungen sollten einbezogen werden:

"kritische" Substanzen, bei denen unterschiedliche Resultate mittels Brom-Methanol und Eisen(III)-chlorid bereits bekannt sind;

möglichst reines selbsthergestelltes FeO;

FeO, das durch Tempern teilweise in Fe und Fe₃O₄ umgewandelt wurde.

Experimenteller Teil

3. Untersuchte Proben, titrimetrisches Brom-Methanol-Verfahren (ISO)

In den Abschnitten 3.1 bis 3.4 wird auf die zu untersuchenden Proben eingegangen: Purofer-Eisenschwamm, Eisenschwammproben anderer Herkunft, außerdem Eisenoxide, Stähle, Eisencarbid. Ferner werden die Bezugssubstanzen für die Eisenbestimmung und die Bestimmung des an Eisen gebundenen Sauerstoffs charakterisiert. Soweit von Interesse, werden hierbei Gesamtanalyse und Phasenanalyse einschließlich Bindungsformen des Kohlenstoffs mitgeteilt. Die Bestimmungen wurden gemäß Abschnitt 2.1 bzw. 2.4 durchgeführt; im Falle der Wertigkeitsstufen des Eisens werden die Angaben unter Vorgriff auf die späteren Abschnitte 3.6 usw. gemacht. Es wird versucht, den an Eisen gebundenen Sauerstoff als Differenz zum Gesamtsauerstoff zu berechnen.

3.1 Eisenschwammproben von Purofer

Für die Grundlagenuntersuchungen wurden 3 Eisenschwammproben von Thyssen Purofer verwendet. Diese wurden durch Direktreduktion aus Feijao- und Mutuca-Stückerz sowie aus Malmberget-Pellets hergestellt.

3.1.1 Probenahmebedingungen in der Puroferanlage und Probenaufbereitung

Nach Beendigung der Reduktion wird der Eisenschwamm in der Puroferanlage auf zwei Arten abgekühlt.

Der Feijao- und Mutuca-Eisenschwamm wird unter Stickstoffatmosphäre in großen Kübeln (7 t Inhalt) dicht verschlossen. Die Kübel werden mit Wasser gekühlt; nach 48 Stunden hat sich das Produkt abgekühlt.

Bei dem Produkt auf Basis Malmberget-Pellets wird nach der Reduktion sofort in heißem Zustand brikettiert sowie

durch direktes Bespritzen mit Wasser auf 100 °C und schließlich an Luft vollständig abgekühlt. Die Abkühlzeit beträgt in diesem Fall 8 Stunden. Diese Abkühlungsweise soll eine Abnahme des Metallisierungsgrades lediglich von 1 % zufolge haben.

Für die Untersuchungen wurde von 20 kg-Proben ausgegangen. Davon wurden 500 g analysenfein aufbereitet und gut gemischt.

Zur Erzielung der für die chemische Analyse erforderlichen Korngröße $< 0,125$ mm wurde wie folgt gearbeitet: Das stückige bzw. brikettierte, einige Zentimeter grobe Material wurde im Backenbrecher auf 10 mm und anschließend im Kegelbrecher auf 3 mm zerkleinert. Anschließend wurde in einer Scheibenschwingmühle in kleinen Portionen die Feinmahlung durchgeführt. Wegen der Wärmeentwicklung wurde die Mühle mehrmals abgeschaltet und das Mahlgefäß zwischenzeitlich gekühlt; die 500 g-Probe wurde gut durchgemischt.

Auf diese Proben der Körnung $< 0,125$ mm beziehen sich die Angaben dieser Arbeit.

3.1.2 Elementanalysen

In Tabelle 3 sind für die Ausgangserze und für die Eisenschwammproben die Gehalte an den einzelnen Elementen zusammengestellt. Folgende Methoden (Abschnitt 2.1) wurden angewandt und folgende Standardabweichungen s , bezogen auf die Einzelbestimmung, erzielt:

Gesamteisen in Erze

RFA, $s = 0,15$ % Fe, angegeben ist das Mittel aus je 3 Werten.

Gesamteisen in Eisenschwamm	Titration gemäß Abschnitt 3.1.5, s: Feijao 0,09 % Fe, Mutuca 0,08 % Fe, Malmberget-Briketts 0,12 % Fe, angegeben ist das Mittel aus je 20 Werten.
Gesamtkohlenstoff, Schwefel	Carsulmat-Methode, s = 0,05 % C bzw. < 0,001 % S; angegeben ist das Mittel aus je 3 Werten.
Mn, P, Si, Al, Ti, Ca, Mg	RFA, s für die Summe dieser Elemente = 0,2 % Begleitelemente, angegeben ist das Mittel aus 3 bis 4 Werten.
Wasserstoff bzw. Wasser	Gravimetrisch als Wasser (einzige wasserstoffhaltige Verbindung); s ~ 0,01 % H bzw. 0,1 % H ₂ O; angegeben ist das Mittel aus je 2 Werten.
Gesamtsauerstoff	Heißextraktion, s = 0,2 %, angegeben ist bei Erzen das Mittel aus 3 Werten, bei Schwammproben das Mittel aus 5 Werten.

Tabelle 3: Elementanalyse der Eisenerz- und Eisenschwammproben von Thyssen Purofer

Element %	Eisenerz			Eisenschwamm		
	Feijao- Stückerz	Mutuca- Stückerz	Malmberget- Pellets	Feijao	Mutuca	Malmberget- Briketts
Fe Ges.	68,40	68,36	67,53	93,60	94,4	90,34
C	-	-	-	1,35	1,00	1,20
Mn	0,09	0,04	0,04	0,034	0,03	0,034
P	0,05	0,05	0,04	0,060	0,57	0,017
S	-	-	-	0,012	0,007	0,006
Si	0,45	0,38	0,70	0,435	0,390	0,990
Al	0,28	0,33	0,28	0,405	0,444	0,392
Ti	0,03	0,03	0,20	0,02	0,02	0,20
Ca	0,06	0,11	0,11	0,13	0,13	0,136
Mg	0,06	0,06	0,21	0,08	0,10	0,374
H ₂ (H ₂ O)	-	-	-	0,02	0,01	0,063
O gasextr.	30,65	30,10	30,76	3,50	3,20	4,90
Σ	100,05	99,45	99,95	99,695	99,786	99,284

3.1.3 Verbindungen bzw. Phasen

Die in Abschnitt 3.5 nach der Brom-Methanol-Behandlung verbleibenden Rückstände wurde mikroanalytisch mittels AAS und durch Röntgenbeugung untersucht. Aus Tabelle 4 geht - unter gleichzeitiger Berücksichtigung der späteren Fe(II)-Bestimmungen - folgendes hervor:

Tabelle 4: Elementanalyse der Brom-Methanol-Rückstände unter Aufrechnung auf die Eisenschwammproben

	Feijao	Mutuca	Malmberget-Briketts
Rückstandsmenge in %	12,68	11,6	15,89
Anteile im Rückstand in % (Eisenschwamm = 100 %)			
Fe	6,40	5,80	6,93
C	1,35	1,1	1,30
Mn	0,03	0,02	0,05
P	-	-	-
S	-	-	-
Si	0,53	0,46	1,16
Al	0,39	0,42	0,44
Ti	0,03	0,04	0,16
Ca	0,10	0,08	0,17
Mg	0,04	0,06	0,31
O _{gasextr.}	3,80	3,39	5,01
Σ	12,67	11,37	15,53
Fe _{met.} ISO	86,88	88,09	83,16
H ₂ O	0,18	0,09	0,57
Σ	99,73	99,55	99,26

Etwa ein Drittel des oxidischen Eisens liegt bei allen Purofer-Eisenschwammproben in dreiwertiger Form vor; das dreiwertige Eisen dürfte vollständig als Magnetit (Fe_3O_4) gebunden sein; daneben liegt Wüstit (FeO) vor. Der SiO_2 -Gehalt im Rückstand der Malmberget-Briketts konnte röntgenographisch nicht nachgewiesen werden. Im übrigen zeigt die Tabelle 4, daß das Mangan im Purofer-Eisenschwamm vorwiegend oxidisch vorliegt.

Zur Aufklärung der Bindungsform des Kohlenstoffs wurden Bestimmungen des "freien" Kohlenstoffs gemäß Abschnitt 2.1 durch Behandeln mit Salzsäure und anschließende Coulometrie durchgeführt. Parallele Behandlungen mit Salpetersäure (1 + 1) führten zu den gleichen Ergebnissen. Es ergaben sich für den aus der Differenz resultierenden gebundenen Kohlenstoff recht hohe Werte, und es liegt bei den Malmberget-Briketts der Verdacht nahe, daß auch Carbonate vorliegen, die sich eventuell beim Abkühlen oder Lagern der Proben gebildet haben. Dieser Frage konnte jedoch nicht näher nachgegangen werden. Die Werte sind in Tabelle 5 festgehalten.

Außerdem wurden Carbidisolierungen mit kalter Salpetersäure durchgeführt. Bei dieser Behandlung löst sich nur das Metall, nicht das Carbid. Aus der Differenz zu dem in Brom-Methanol löslichen Eisen läßt sich das als Carbid vorliegende Eisen berechnen. Die Isolate zeigten erwartungsgemäß bei der Röntgenbeugungsuntersuchung Zementit, Magnetit und Wüstit, daneben allerdings viel α -Eisen. Daher dürften die über den Eisengehalt errechneten Carbidgehalte ebenfalls zu hoch liegen.

An den Malmberget-Briketts wurden schließlich elektrolytische Isolierungen durchgeführt, und zwar im Unterschied zu allen anderen Prüfungen an Kompaktstücken 2 cm x 2 cm, was an Feijao- und Mutuca-Material nicht möglich war. Die Isolierung des porösen Materials hatte Gehalte an

metallischem Eisen im Isolat zufolge, d. h. die Röntgenuntersuchung ergab neben Zementit, Magnetit und Wüstit auch α -Eisen. Im Falle der elektrolytischen Isolierung wurde vom Gesamteisen im Isolat das anderweitig ermittelte oxidische Eisen abgezogen und die Differenz auf Fe_3C umgerechnet.

Tabelle 5: Bindungsformen des Kohlenstoffs in Eisenschwamm

Bestandteile %	Feijao	Mutuca	Malmberget- Briketts
$\text{C}_{\text{ges.}}$	1,35	1,00	1,20
C_{frei}	0,28	0,36	0,47
$\text{C}_{\text{ges.}} - \text{C}_{\text{frei}}$	1,07	0,64	0,73
Fe_3C aus $\text{C}_{\text{ges.}} - \text{C}_{\text{frei}}$ +)	15	9	10
Fe_3C durch elektrolytische Isolierung	-	-	1,74
Fe_3C durch HNO_3 -Isolierung	8	6	3

+) Eventuell vorhandenes Carbonat wurde nicht berücksichtigt.

Gemäß Tabelle 5 schwanken die nach den verschiedenen Methoden bestimmten Carbidgehalte verhältnismäßig stark. Es läßt sich jedoch der Schluß ziehen, daß bei Feijao und Mutuca bis zu 50 % des Kohlenstoffs als Carbid vorliegen dürfte, während bei dem Malmberget-Briketts ein deutlicher Carbonatgehalt wahrscheinlich ist, was aber im folgenden nicht berücksichtigt wird. Die Analyse des elektrolytischen Isolates weist außerdem darauf hin, daß

nicht nur das Mangan, sondern auch der Phosphor im Purofer-Material als Oxid vorliegt.

Aufgrund dieser Feststellung läßt sich eine Uebersicht der Verbindungen (Tabelle 6) aufstellen.

Tabelle 6: Analyse der Eisenschwammproben von Thyssen Purofer unter Berücksichtigung der Bindungsform:

Analyse %	Feijao	Mutuca	Malmberget- Briketts
Fe _{met.}	86,82	88,26	83,40
FeO	5,49	5,35	7,54
Fe ₂ O ₃	3,79	2,93	2,98
C _{ges.}	1,35	1,00	1,20
S	0,012	0,008	0,006
MnO	0,038	0,04	0,04
P ₂ O ₅	0,14	0,13	0,04
SiO ₂	0,93	0,83	2,12
Al ₂ O ₃	0,77	0,84	0,74
TiO ₂	0,03	0,03	0,32
CaO	0,18	0,18	0,26
MgO	0,13	0,17	0,62
H ₂ O	0,18	0,09	0,57
Σ	99,83	99,87	99,89
O _{Begleitelemente} ⁺)	1,22	1,08	2,64
O _{Fe} aus O _{ges.} -	2,28	2,12	2,44
O _{Begleitelemente}			
O _{FeO} + O _{Fe₂O₃}	2,36	2,13	2,59

+) Unter O_{Begleitelemente} soll sämtlicher nicht an Eisen gebundener Sauerstoff einschließlich des als Wasser vorliegenden Sauerstoffs verstanden werden.

Eisencarbid ist allerdings unter metallischem Eisen und Gesamteisen berücksichtigt. Diese Tabelle enthält auch die sehr genauen späteren Bestimmungen über die Bindungsform des Eisens, wobei das Eisen(III)-oxid aus der Differenz zum Gesamteisen errechnet wurde. Kontrolluntersuchungen mit Hilfe des Gesamteisengehaltes im Brom-Methanol-Rückstand führten zu sehr gut Übereinstimmenden Gehalten an Eisen(III)-oxid. Im übrigen ist in Tabelle 6 nach ISO als metallisches Eisen alles nicht an Sauerstoff gebundene Eisen angegeben. Das tatsächliche Vorliegen von Magnetit (Fe_3O_4) wurde nicht berücksichtigt. Außerdem wurde lediglich der Gesamtkohlenstoff angegeben, der im Falle der Malmberget-Briketts auch einen gewissen Carbonatgehalt umfassen dürfte.

Beim metallischen Eisen handelt es sich um Mittelwerte aus dem Brom-Methanol- und dem Eisen(III)-chlorid-Verfahren mit zusammen mehr als 60 Einzelbestimmungen. Den Angaben für zweiwertiges Eisen und für Gesamteisen liegen mehr als 20 Einzelbestimmungen zugrunde. Im übrigen handelt es sich um die Bestimmungen der Tabelle 3.

Mit Hilfe des Gesamtsauerstoffs wurde der an Eisen gebundene Sauerstoff als Differenz errechnet. Die Streuung dieser Differenzbestimmung setzt sich zusammen aus der des Gesamtsauerstoffs der Begleitelemente und der Streuung der Bestimmung des Wassers. Handelt es sich um Eisenschwamm mit einem bekannten Verhältnis der Begleitelemente untereinander, so läßt sich in einfacher Weise die Standardabweichung der Summe der Begleitelemente verwenden.

Für diese Berechnung des an Eisen gebundenen Sauerstoffs ergibt sich deshalb eine Standardabweichung von etwa $0,3 \% \text{O}_{\text{Fe}}$. Dies entspricht etwa $1 \% \text{Fe}_{\text{met.}}$. Daher kommt diese Sauerstoffdifferenz-Methode voraussichtlich nur für spezielle Kontrolluntersuchungen in Frage, wobei eine große Zahl von Wiederholungsbestimmungen erforderlich ist.

3.2 Eisenschwammproben anderer Herkunft ⁺⁾

Die im folgenden aufgeführten 13 vorreduzierten Proben anderer Herkunft werden in die Untersuchungen einbezogen. Sie weisen, wie später gezeigt wird, einen Gehalt an metallischem Eisen von 20 bis 90 % auf.

Diese Proben wurden entweder im Rahmen von ISO-Untersuchungen (ISO I, ISO II, ISO III) oder von VDEh-Untersuchungen ⁺⁺⁾ (VDEh 1, VDEh 2) zur Verfügung gestellt. Weitere Proben hatte die Firma Lurgi Chemie und Hütten-technik (Lurgi 1-5) bereitgestellt. Hinzukommen noch je 1 Probe Accos-Finos-Piratini-Pellets sowie Midrex-Eisenschwamm.

Bei den meisten Proben ist weder das Ausgangserz noch das Reduktionsverfahren bekannt. Wesentlich ist hier nur das Verhalten der chemischen Analysen mittels unterschiedlicher Methoden für die Bestimmung des metallischen Eisens.

Ein Teil dieser Proben, nämlich die 3 ISO-Proben sowie die VDEh 1- und die Lurgi 1-Probe, wurde wie die Eisenschwammproben "Purofer" näher untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden unter Vorgriff auf spätere Werte für metallisches Eisen in den Tabellen 7 und 8 festgehalten. Die restlichen 8 Proben wurden nur mit Brom-Methanol (Photometrie) und Eisen(III)-chlorid (Verfahren THYSEN NIEDERRHEIN) untersucht. Letztere Ergebnisse sind dem Abschnitt 5 zu entnehmen.

⁺⁾ Diese Proben stellten mir freundlicherweise die Herren Dr. K. H. Koch/Hoesch (ISO-Arbeitskreis), W. Dobner/ATH (VDEh-Arbeitskreis) und Dr. Hankel/Lurgi zur Verfügung.

⁺⁺⁾ Verein Deutscher Eisenhüttenleute

Tabelle 7: Elementanalyse von Eisenschwammproben
anderer Herkunft

Element %	ISO I	ISO II	ISO III	VDEh 1	Lurgi 1
Fe _{ges.}	75,81	91,30	85,68	91,06	73,1
C	0,84	0,04	0,01	1,40	0,04
Mn	0,02	0,02	0,19	0,04	1,60
P	0,13	0,16	0,02	0,05	0,09
S	0,01	0,02	0,005	0,005	0,10
Si	0,72	0,92	4,00	0,36	1,74
Al	0,86	0,80	0,23	0,34	0,90
Ti	0,10	0,14	0,02	0,23	0,06
Ca	0,07	0,07	0,32	0,21	2,07
Mg	0,06	0,09	0,23	0,33	0,77
H ₂ (H ₂ O)	0,06	0,03	-	-	-
O _{gasextr.}	21,20	5,80	8,90	5,00	16,00
Pb	-	-	-	-	0,21
Zn	-	-	-	-	2,68
Σ	99,38	99,40	99,605	99,625	99,36

Tabelle 8: Analyse von Eisenschwamm- bzw. vorreduzierten Proben anderer Herkunft unter Berücksichtigung der Wertigkeitsstufen

Gehalt %	ISO I	ISO II	ISO III	VDEh 1	Lurgi 1
Fe _{met.} ISO	18,75	71,90	73,98	83,42	38,42
Fe _{met.} Phot.	19,08	71,88	73,88	83,39	38,38
Fe _{met.} FeCl ₃	18,56	81,30	74,23	82,80	39,88
FeO	51,12	3,04	12,30	7,65	34,00
Fe ₂ O ₃	25,03	10,06	2,70	3,16	9,71
O _{ges.}	0,84	0,04	0,01	1,4	0,04
S	0,003	0,016	0,005	0,005	0,10
MnO	0,02	0,02	0,21	0,044	1,79
P ₂ O ₅	0,38	0,45	0,06	0,14	0,25
SiO ₂	1,55	1,38	8,57	2,05	3,72
Al ₂ O ₃	1,38	1,56	0,44	0,65	1,74
TiO ₂	0,17	0,23	0,04	0,38	0,10
CaO	0,10	0,10	0,45	0,30	2,90
MgO	0,10	0,15	0,45	0,55	1,30
H ₂ O	0,58	0,24	0,10	0,10	0,10
PbO	-	-	-	-	0,22
ZnO	-	-	-	-	3,33
Σ	100,10	99,71	99,56	99,23	99,18
O _{Begl.} +)	2,25	2,17	5,03	1,85	4,18
O _{FeO} + O _{Fe₂O₃}	18,51	3,70	3,55	2,65	10,49

- siehe Fußnote auf Seite 35

3.3 Sonderproben

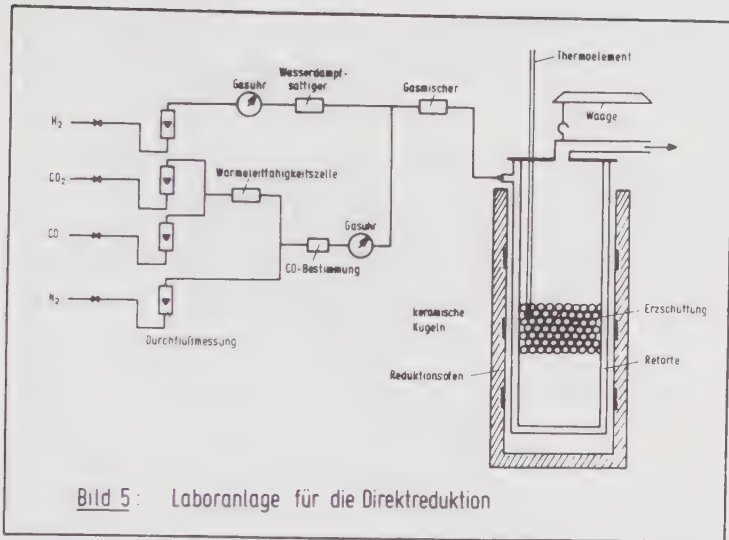
Unter dieser Bezeichnung werden in Tabelle 9 verschiedene Eisenoxide, ein Stahlsinter, ein vorwiegend aus Eisen-carbid bestehendes Isolat, ein kohlenstoffreicher Stahl (0,7 % C) und ein Transformatorenstahl mit 4,17 % Si zusammengefaßt. Diese Proben sollen zur Ueberprüfung der Lösewirkung der naßchemischen Methoden dienen.

Tabelle 9: Sonderproben

Nr.	Bezeichnung	Ausgangs- produkt	Herstel- lungsver- fahren	Phasen
1	FeO-1	Feijao-Eisenerz	H ₂ /H ₂ O/N ₂ -Reduktion	Wüstit
2	FeO-getempert	Feijao-Eisenerz	durch Tempern von FeO-1 hergestellt	Wüstit, α -Fe und Fe ₃ O ₄
3	Fe ₃ O ₄	Kiruna B-Erz	Magnettrennung	Fe ₃ O ₄
4	Stahlsinter	-	-	-
5	Fe ₃ C	Isolat	elektrolytisch	Zementit
6	C-reicher Stahl	-	-	Zementit, α -Fe
7	Si-reicher Stahl	-	-	-

3.3.1 Herstellung einer wüstitreichen Probe (FeO-1) aus Feijao-Eisenerz

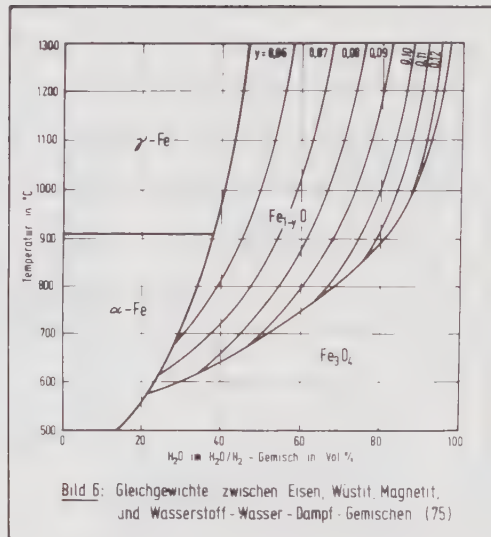
Die Reduktion von Feijao-Eisenerz zu Wüstit wurde in einer "Retorte" (Bild 5) mit Hilfe eines H₂O/H₂/N₂-Gemisches bei etwa 800 °C durchgeführt.



Die Reaktion verläuft nach der Gleichung



Gemäß Bild 6 ist es bei dem genannten Anteil an H_2O -Dampf und bei der Temperatur 800°C möglich, die Reaktion so zu lenken, daß FeO nicht weiter reduziert wird. Ist die Wüstitstufe annähernd erreicht, wird nur noch N_2 durch das Gefäß geleitet. Außerdem wird das Gefäß aus dem umhüllenden Ofen ausgefahren und intensiv mit Preßluft abgeschreckt.



In Tabelle 10 sind die Ergebnisse an der Probe FeO-1 wiedergegeben.

Tabelle 10: Zusammensetzung der Probe FeO-1, Angaben in %

Fe _{ges.}	74,3
sonstige Elemente	0,32
O _{ges.}	24,3
H ₂ O	0,31
Fe(II)	64,33
Fe(III)	10,57
O _{sonstige Oxide + H₂O}	1,03
O _{Fe(II)}	18,43
O _{Fe(III)}	4,54
C	0,007

Das resultierende Produkt enthält noch dreiwertiges Eisen. Magnetit oder Hämatit konnten allerdings mit den bis jetzt üblichen phasenanalytischen Methoden nicht nachgewiesen werden.

Die Summe von $\text{Fe}_{\text{ges.}}$, sonstige Elemente und $\text{O}_{\text{ges.}}$ (s. Tabelle 11) ergibt in der Aufrechnung 100,12 %. Durch rechnerische Ermittlung des an zwei- und dreiwertiges Eisen sowie an sonstige Elemente gebundenen Sauerstoffs erhält man 99,97 % a.s Summe.

Tabelle 11: Analysenaufrechnung der Probe FeO-1, Angaben in %

$\text{Fe}_{\text{ges.}}$	74,3	74,3
$\text{O}_{\text{ges.}}$	24,3	
sonstige Elemente	1,02	1,02
$\text{O}_{\text{sonstige Oxide}} + \text{H}_2\text{O}$		1,08
$\text{O}_{\text{Fe(II)}}$		18,43
$\text{O}_{\text{Fe(III)}}$		4,54
Σ	100,12	99,97

3.3.2 Getemperte Wüstitprobe (FeO-getempert)

Der Zerfall von Wüstit in Magnetit und metallisches Eisen nach Abschnitt 2.1 wurde folgendermaßen bewerkstelligt: Die Wüstitprobe FeO-1 wurde unter Argon in eine Quarzampulle ($\varnothing$ 1,5 cm und Höhe 10 cm) gefüllt. Anschließend wurde die Ampulle evakuiert, zugeschmolzen und in einem Muffelofen 1 h bei 600 °C gehalten. Danach wurde der Ofen abgeschaltet und die Probe lang-

sam im Ofen abgekühlt. Die Bildung von Fe_3O_4 und α -Eisen wurde röntgenographisch bestätigt.

Tabelle 12 gibt einen Ueberblick über die Untersuchungsergebnisse dieser Probe.

Tabelle 12: Zusammensetzung der Probe "FeO-getempert", Angaben in %

$\text{Fe}_{\text{ges.}}$	74,98
sonstige Elemente	0,92
$\text{O}_{\text{ges.}}$	24,4
$\text{Fe}_{\text{met.}}$	5,6
Fe(II)	46,93
Fe(III)	22,55
$\text{O}_{\text{sonstige Oxide}}$	0,82
$\text{O}_{\text{Fe(II)}}$	13,42
$\text{O}_{\text{Fe(III)}}$	9,69

In Tabelle 13 führt die Aufrechnung von $\text{Fe}_{\text{ges.}}$, sonstige Elemente und $\text{O}_{\text{ges.}}$ zu insgesamt 100,3 %. Die rechnerische Zuordnung des Sauerstoffs führt zu 99,83 %.

Tabelle 13: Analysenaufrechnung der Probe "FeO-getempert", Angaben in %

$\text{Fe}_{\text{ges.}}$	74,98	74,98
$\text{O}_{\text{ges.}}$	24,4	
sonstige Elemente	0,92	0,92
$\text{O}_{\text{sonstige Oxide}}$		0,82
$\text{O}_{\text{Fe(II)}}$		13,42
$\text{O}_{\text{Fe(III)}}$		9,69
Σ	100,30	99,83

3.3.3 Magnetische Reinigung von Kiruna B-Erz (Herstellung der Probe " Fe_3O_4 ")

Ein analysenfeines Kiruna B-Erz wurde zunächst solange mit Wasser aufgeschlämmt, bis die überstehende Lösung nur noch unwesentlich getrübt war. Unter kräftigem Rühren erfolgte anschließend die Abtrennung des Magnetits in kleinen Portionen mit Hilfe eines Magneten. Letztgenannter Vorgang wurde solange wiederholt, bis keine "unmagnetische" Fraktion mehr verblieb. Die auf diese Weise erhaltene magnetische Probe enthielt 97,02 % Fe_3O_4 . Die Analyse dieses Produktes ist in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Analyse der Probe " Fe_3O_4 ",
Angaben in %

$\text{Fe}_{\text{ges.}}$	Fe(II)	MnO	P_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2
71,45	23,4	0,07	0,02	0,63	0,08	0,10	0,14	0,29

Die Summe der erfaßten nicht eisenhaltigen Bestandteile beträgt 1,33 %. Unter der Voraussetzung, daß sämtliches zweiwertige Eisen als Magnetit vorliegt, ergibt die Aufrechnung folgendes:

Tabelle 15: Analysenaufrechnung,
Angaben in %

Fe_3O_4	Fe_2O_3	sonstige Oxide	Σ
97,02	1,79	1,33	100,14

3.3.4 Stahlsinter

In der Hüttentechnik ist das Sintern ⁷⁶⁾ ein wichtiges Verfahren zur Agglomerierung (Stückigmachung) von feinkörnigen Erzen, Metallpulvern, Abbränden aus Gicht- bzw. Flugstäuben und anderen Zwischenprodukten der Naßmetallurgie. Diese Stoffe werden unter Hitzeeinwirkung oberflächlich zusammengesintert. Ebenfalls werden durch die Hitzeeinwirkung Feuchtigkeit sowie gebundenes Wasser ausgetrieben, Carbonate und Sulfate zersetzt, leicht flüchtige Oxide, Sulfide und Chloride verdampft.

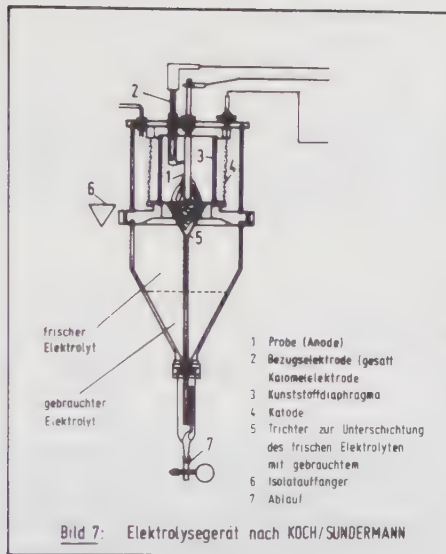
Betrachtet man den Sinterprozeß ⁷⁷⁾, liegen alle im Sinter vorkommenden Elemente als Oxide vor. Dies wurde durch Behandlung einer Stahlsinterprobe aus der Sinteranlage 3 (SA 3) der August Thyssen-Hütte AG, Hamborn, mit Brom-Methanol (Abschnitt 3.5.3) und Eisen(III)-chlorid-Lösung (Abschnitt 5) bewiesen. Eine Röntgenfluoreszenzanalyse dieser Probe ist in Tabelle 16 festgehalten.

Tabelle 16: Analyse des Stahlsinters SA 3 mittels Röntgenfluoreszenz, Angaben in %

Fe _{ges.}	MnO	Fe ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S
55,00	0,37	0,23	6,15	0,14	1,8	11,5	2,15	0,012

3.3.5 Elektrolytisch isoliertes Eisencarbid ("Fe₃C")

Das Eisencarbid wurde durch elektrolytische Isolierung nach KOCH/SUNDERMANN ⁷⁸⁾ aus einem C-reichen Stahl gewonnen. Gemäß Bild 7 wurde die Elektrolyse in einem Na-Gluconat, KBr- und NaCl-Elektrolyt durchgeführt.



Das an der Stahloberfläche haftende Fe_3C wurde abgespült und durch mehrfaches Zentrifugieren mit Wasser vom Elektrolytrest befreit. Der Rückstand wurde dann einer Gefriertrocknung unterzogen.

Das Gesamteisen dieses Isolats beträgt gemäß Abschnitt 2.1 84,7 %. Rechnet man auf Eisencarbid um, so ergeben sich 90,36 % Fe_3C im Isolat. Weitere Ergebnisse werden in den Abschnitten 3.5.4 und 5. angegeben.

3.3.6 Kohlenstoffreicher Stahl

Der Kohlenstoff und die anderen Elemente dieser Probe wurden nach den in Abschnitt 2.1 genannten Methoden bestimmt. In Tabelle 17 sind die Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 17: Analyse des kohlenstoffreichen Stahls,
Angaben in %

Mn	P	Si	Al	Cu	Cr	Ni	C	S
0,58	0,014	0,28	0,002	0,03	0,034	0,015	0,7	-

Das Schliffbild 8 zeigt, daß der Kohlenstoff (0,7 %) nur in Form von Eisencarbid im Stahl vorliegt. Danach ergibt sich ein Carbidgehalt von 10,47 % in der Probe.

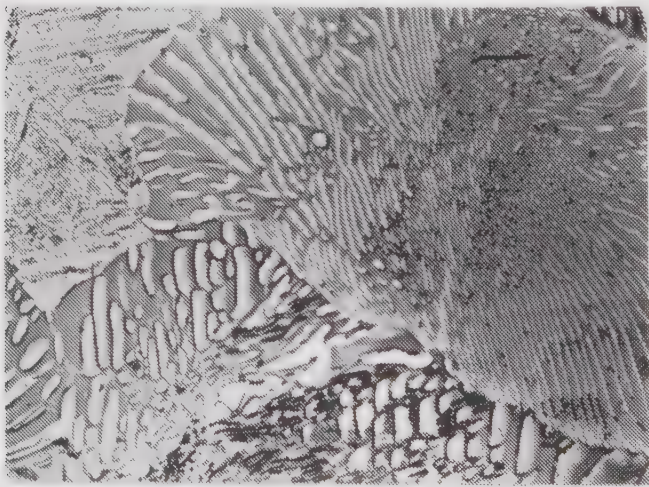


Bild 8: Schliffbild von kohlenstoffreichem
Stahl

An dieser Probe soll gezeigt werden, wie weit Eisencarbid von Brom-Methanol sowie von Eisen(III)-chlorid-Lösung angegriffen wird.

3.3.7 Siliciumreicher Stahl

Es handelt sich um einen Stahl mit 0,013 % C, 4,17 % Si, 0,057 % Mn, 0,25 % Al und $\approx$ 95,53 % Fe.

An dieser Probe sollte die "eisenspezifische Wirkung" der Brom-Methanol-Methode und die "reduktionsspezifische Wirkung" der Eisen(III)-chlorid-Methode gezeigt werden.

3.4 Bezugssubstanzen

Für die Titerstellung der Kaliumdichromat-Lösung sowie die photometrischen Messungen bei der Eisenbestimmung wurde als eigentlicher Bezug spektralreiner Eisendraht (Johnson Matthey Metals Limited) verwendet.

Da diese Substanz verhältnismäßig teuer ist, wurde meist Fe_2O_3 nach BRANDT oder Ferrum reductum verwendet. Die genauen Gehalte wurden durch Vergleich mit spektralreinem Eisendraht ermittelt.

Bei dem Material " Fe_2O_3 nach BRANDT" wird in der Praxis häufig ein Fe_2O_3 -Gehalt von 100 % vorausgesetzt. Vom Hersteller (Merck) angegeben ist aber lediglich der Minimalgehalt 99 % Fe_2O_3 ⁷⁹). Dies war der Grund zur Ueberprüfung des Eisengehaltes mit Hilfe der für Gesamteisen angegebenen titrimetrischen Methode. Aus Tabelle 18 geht hervor, daß die verwendete Flaschenfüllung einen Gehalt von 99,8 % Fe_2O_3 aufweist. Das Material wurde stets im getrockneten Zustand eingesetzt.

Der Variationskoeffizient liegt bei etwa 0,13 rel. % Fe_2O_3 .

Für Ferrum reductum ergab sich in entsprechender Weise ein Gehalt von 99,5 % Gesamteisen. Der Variationskoeffizient liegt bei $V = 0,15$ %. Für das metallische Eisen ergab sich ein Gehalt von 99,33 %. Hierauf wird in Ab-

schnitt 3.5.2 näher eingegangen. Die Substanz enthält also offensichtlich ca. 0,2 % oxidisches Eisen wahrscheinlich als Oberflächenschicht.

Bei der Titerstellung der Kaliumdichromat-Maßlösung mit getrennter Einwaage an spektralreinem Eisendraht betrug der Variationskoeffizient etwa 0,1 rel. %.

Tabelle 18: Fe_2O_3 -Gehalt des Eisenoxids nach BRANDT

Nr.	Einwaage mg	Verbrauch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - Lösung ml	Fe_2O_3 berechnet ml	Fe_2O_3 in Oxid %
1	453,88	31,80	452,768	99,755
2	489,20	34,30	488,363	99,829
3	509,13	35,75	508,958	99,966
4	551,42	38,65	550,299	99,796
5	582,00	40,75	580,198	99,690
6	556,68	39,05	555,994	99,877
7	611,09	42,84	609,956	99,814
8	647,22	45,45	647,117	99,984
9	675,55	47,40	673,457	99,690
10	702,10	49,1	699,086	99,570

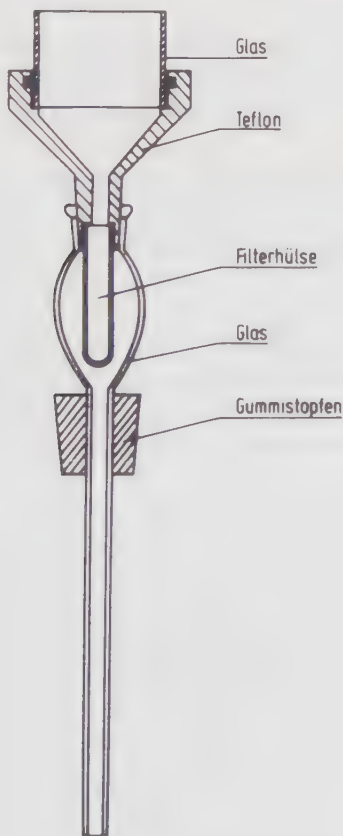
3.5 Überprüfung des Brom-Methanol-Verfahrens einschließlich der Eisen(II)-Bestimmung

3.5.1 Zur Durchführung des Verfahrens

Die Arbeiten basieren auf dem deutschen ISO-Vorschlag für das Brom-Methanol-Verfahren (siehe Anhang 1) der sich an die Vorschrift im Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium anlehnt. Wesentlich ist die Verkür-

zung der Lösezeit von 60 auf 10 min beim ISO-Vorschlag.

Die ISO-Vorschrift läßt die Verwendung verschiedener Filtertypen offen. In dieser Arbeit wurden Porzellan-Filterröhren nach KRAUSS (Lieferant Haldenwanger) in Verbindung mit einem WITT'schen Topf verwendet. Die Verwendung der Filterröhren hatte die gleichen Werte für metallisches Eisen ergeben wie die Verwendung von Membranfiltern mit der Porenweite $0,8\text{ }\mu\text{m}$. Für die oft erforderliche anschließende Bestimmung des zweiwertigen Eisens bieten jedoch die Filterröhren erhebliche Vorteile. Zum verbesserten Einsatz dieser Filterröhren wurde eine Vorrichtung gebaut (Bild 9).



Weiterhin stellte sich bei den Arbeiten heraus, daß bei normalen Substanzen eine Mindestintensität der Rührbehandlung erforderlich ist. Aus diesem Grund sollen folgende Bedingungen eingehalten werden:

Lösegefäß	250 ml
Rührstäbchen	40 mm
Umdrehungszahl	400/min

Die Angaben der Vorschrift über das Waschen des Rückstandes werden in der Weise präzisiert, daß das zum Lösen verwendete Glasgefäß zunächst mit 50 ml Methanol ausgespült und die Flüssigkeit durch das Filter gegossen und zusätzlich der Rückstand sechsmal mit je 5 ml Methanol gewaschen wird. Die Beschleunigung des Lösungsvorgangs durch Ultraschall wurde nicht angewandt, da für die Serienbestimmungen die erforderlichen Geräte nicht zur Verfügung standen.

Zur Titration mittels Kaliumdichromat-Lösung wurde eine automatische Kolbenbürette von Metrohm mit der Dosiergenauigkeit $\pm 0,1$ % verwendet.

Der Umrechnungsfaktor der Kaliumdichromat-Lösung wird zu Beginn jeder Meßreihe durch dreifaches Untersuchen von jeweils 500 mg Fe_2O_3 nach BRANDT ermittelt, wobei gemäß Abschnitt 3.4 der genaue Eisengehalt des verwendeten Fe_2O_3 berücksichtigt wird.

Das Eisenoxid wird, wie bereits in Abschnitt 3.4 angegeben wurde, direkt in Salzsäure gelöst.

Der Variationskoeffizient dieser Titration zur Faktoreinstellung liegt gemäß Tabelle 18, Abschnitt 3.4, für die Einzelbestimmung niedriger als 0,15 rel. %.

3.5.2 Genauigkeit der Methode und Löslichkeit des metallischen Eisens

Die Brom-Methanol-Methode wurde zunächst mit spektralreinem Eisendraht überprüft. Der Eisendraht hatte sich nach 10 min quantitativ gelöst; im Filterröhrchen verblieb keinerlei Rückstand; insbesondere war kein zurückgehaltenes Eisen nachweisbar. Die Ergebnisse der Tabelle 19 zeigen, daß das eingesetzte Eisen praktisch quantitativ, d. h. im Mittel zu 99,89 %, wiedergefunden wurde. Der Variationskoeffizient der Methode läßt sich aufgrund der wenigen Messungen nur abschätzen; er beträgt etwa 0,1 % und unterscheidet sich praktisch nicht von demjenigen der Titerstellung mittels Lösen in Salzsäure.

Tabelle 19: Kontrollbestimmung von metallischem Eisen in spektralreinem Eisendraht (99,99 %) mit Hilfe der Brom-Methanol-Methode (ISO)

Nr.	vorgegeben mg	gefunden mg	Fe %
1	512,58	512,07	99,90
2	402,65	402,32	99,92
3	417,96	417,53	99,90
4	452,10	451,46	99,86
5	405,30	404,81	99,88

Anschließend wurde Ferrum reductum überprüft, wobei zum Vergleich auch die Lösebehandlung in Salzsäure bei der Faktoreinstellung angewandt wurde. Die Werte der Tabelle 20 lassen darauf schließen, daß das Ferrum reductum 99,33 % metallisches und 0,2 % oxidisches Eisen (oberflächliche Oxidation) enthält. Der Nachweis, daß höhere Gehalte an oxidischen Beimengungen den Lösevorgang nicht nennenswert verzögern, wird im nächsten Abschnitt noch geführt.

Tabelle 20: Bestimmung von metallischem Eisen in Ferrum reductum mit Hilfe der Brom-Methanol-Methode (ISO)

Nr.	vorgegeben mg	gefunden mg	metallisches Eisen %	Eisen als Oxid %
1	503,40	500,10	99,34	0,18
2	501,70	497,85	99,23	0,19
3	501,20	498,10	99,38	0,16
4	508,80	504,84	99,22	0,31
5	505,50	502,84	99,47	0,15

Die Behandlung von unlegierten und legierten Stählen verläuft ebenfalls glatt (Abschnitt 3.5.4).

3.5.3 Löslichkeit von Eisenoxiden

Zunächst wurde die vorwiegend aus Wüstit bestehende Probe FeO-1 (vgl. Abschnitt 3.3.1) untersucht, und zwar in reiner Form und im Gemisch mit Ferrum reductum, das möglicherweise aktivierend wirkt. Gemäß Tabelle 21 und 22 lösten sich in beiden Fällen etwa 0,2 % des in der Wüstitprobe enthaltenen Eisens. Eine Behandlungszeit von 60 min führte zu der gleichen Löslichkeit.

Tabelle 21: Löslichkeit der Probe FeO-1 in Brom-Methanol

Nr.	vorgegeben mg FeO	gefunden	
		mg Fe	% Fe
1	500,0	0,925	0,19
2	501,0	0,926	0,19
3	501,1	0,807	0,16
4	500,0	0,850	0,17
5	500,0	0,910	0,18

Tabelle 22: Löslichkeit der Probe FeO-1 neben Ferrum reductum (99,3 % Fe_{met.}) in Brom-Methanol

Nr.	vorgegeben		gefunden	
	mg Ferrum red.	mg FeO	mg Fe	% Fe
1	362,02	0	360,48	99,30
2	304,07	100,98	302,46	99,47
3	315,03	138,04	313,93	99,65
4	361,03	108,97	358,75	99,39
5	267,00	154,06	265,91	99,59

Noch ungeklärt ist, ob es sich bei diesen 0,2 % Fe um metallisches Eisen (Verunreinigung vom Aufmahlen oder Produkt einer Wüstitzersetzung beim Abkühlen) oder um eine echte Löslichkeit des Wüstits handelt. Berücksichtigt man, daß in Eisenschwamm üblicherweise weniger als 10 % zweiwertiges Eisen enthalten sind, so würde diese FeO-Löslichkeit lediglich einem Gehalt von 0,02 % metallischem Eisen entsprechen, was vernachlässigt werden kann.

Gemäß Tabelle 23 löst sich Magnetit (s. 3.3.3) nicht in Brom-Methanol; Stahlsinter (s. 3.3.4) zeigte einen Gehalt von 0,2 % metallischem Eisen.

Tabelle 23: Löslichkeit von Fe₃O₄ und Stahlsinter in Brom-Methanol

Nr.	Probe "Fe ₃ O ₄ "		Stahlsinter	
	vorgegeben mg	gefunden % Fe	vorgegeben mg	gefunden % Fe
1	503,13	0,1	500,00	0,17
2	503,75	0,1	502,2	0,13
3	502,00	0,1	501,00	0,17
4	506,20	0,1	501,30	0,17
5	505,20	0,1	500,4	0,19

3.5.4 Löslichkeit von Eisencarbid und anderen, nicht sauerstoffhaltigen Eisenverbindungen bzw. Phasen in Brom-Methanol

Hierzu wurde zunächst ein aus Stahl freigelegtes Eisencarbid (Abschnitt 3.3.5) im Gemisch mit Ferrum reductum während 10 und 60 min mit Brom-Methanol behandelt und im Filtrat das gelöste Eisen bestimmt.

Nach 10 min wurde eine Löslichkeit des als Carbid vorgelegten Eisens von etwa 69 % und nach 60 min eine solche von etwa 91 % festgestellt. Wahrscheinlich ist die unvollständige Löslichkeit darauf zurückzuführen, daß das isolierte Eisencarbid sehr leicht und voluminös ist, wobei eine intensive Oberflächenbenetzung mit Brom-Methanol verzögert wird, und dann die Zeit von 10 min für den Lösevorgang nicht ausreicht. Möglicherweise wirkt noch mit, daß das gelöste Eisen aus dem durch Zersetzung entstandenen Kohlenstoff nur schwierig ausgewaschen werden kann.

Für die glatte Auflösung von in metallischem Eisen eingelagertem Eisencarbid spricht folgendes: Gemäß Abschnitt 3.1.3 war bei der Behandlung einer 5 - 10 % Eisencarbid enthaltenden Eisenschwammprobe im Rückstand kein Eisencarbid röntgenographisch festzustellen, obwohl sich das Carbid um mindestens den Faktor 10 hätte anreichern müssen.

Ein weiterer Beweis hierfür ist die vollständige Auflösung des C-reichen Stahls (s. Abschnitt 3.3.6). Nach der normalen Behandlungsdauer von 10 min war im Filterröhrchen kein Eisen festzustellen (s. Tabelle 32, Abschnitt 5, Brom-Methanol-Phenanthrolin-Methode).

3.6 Untersuchung von Eisenschwamm (Purofer)

Die Tabellen 24, 25 und 26 zeigen für die drei Eisenschwammproben die Gehalte an Gesamteisen sowie metal-

lischem und zweiwertigem Eisen. Außerdem werden die nach einer 60 min-Behandlung erhaltenen Werte für metallisches Eisen aufgeführt. Diese stimmen vollständig mit den 10 min-Werten überein.

Wie schon erwähnt, läßt sich in den Rückständen röntgenographisch kein Eisencarbid und kein metallisches Eisen nachweisen.

Daraus kann geschlossen werden, daß vorhandenes Eisencarbid bereits nach 10 min in Brom-Methanol praktisch vollständig gelöst wurde und daß die Auflösung des metallischen Eisens durch gleichzeitig vorhandene Eisenoxide und sonstige unlösliche Beimengungen nicht verzögert wird.

Die Variationskoeffizienten der Bestimmungen des Gesamteisens und des metallischen Eisens betragen etwa 0,2 % und sind also etwas höher als die Variationskoeffizienten, die sich bei der Untersuchung von Eisendraht, Stahl oder Ferrum reductum ergaben. Diese dürften auf die weniger gute Homogenität der Eisenschwammproben zurückzuführen sein.

Tabelle 24: Wertigkeitsstufen des Eisens in Feijao-Eisenschwamm

Nr.	Einwaage mg	Fe _{ges.} %	Einwaage mg	Fe _{met.} %	Fe(II) %
1	251,80	93,78	501,10	86,98	4,08
2	258,50	93,66	502,18	86,80	4,47
3	256,60	93,59	506,30	86,57	4,68
4	255,05	93,56	503,86	86,94	4,20
5	254,55	93,55	506,40	87,04	4,26
6	252,57	93,76	501,34	86,84	4,47
7	260,07	93,71	502,40	86,65	4,60
8	258,55	93,64	509,30	86,64	4,21
9	252,80	93,60	503,20	86,90	4,50
10	254,00	93,47	504,32	87,11	4,41
11	251,53	93,64	504,32	87,09	4,30
12	257,84	93,52	502,45	86,88	4,09
13	255,18	93,70	506,04	86,96	3,31
14	254,35	93,62	504,80	87,02	4,20
15	253,60	93,65	506,37	87,00	4,10
16	254,35	93,58	505,50	86,80	4,32
17	258,70	93,53	504,40	86,94	4,20
18	253,30	93,49	506,63	86,95	4,10
19	255,75	93,50	504,50	86,72	4,15
20	254,50	93,47	505,52	86,77	4,01
$\bar{x}$		93,60		86,88	4,26
s		$\pm$ 0,09		$\pm$ 0,15	$\pm$ 0,21
V		0,10		0,17	4,30

Tabelle 25: Wertigkeitsstufen des Eisens in Mutuca-Eisenschwamm

Nr.	Einwaage mg	Fe _{ges.} %	Einwaage mg	Fe _{met.} %	Fe(II) %
1	251,40	94,42	503,95	88,11	3,94
2	253,64	94,47	501,90	88,17	4,13
3	252,55	94,39	506,15	88,12	4,54
4	254,08	94,46	505,20	87,92	4,50
5	253,43	94,45	504,67	88,02	3,93
6	257,58	94,39	501,90	88,12	4,08
7	258,35	94,39	506,00	88,20	4,10
8	257,85	94,48	503,30	87,88	4,02
9	261,35	94,46	504,16	87,78	3,98
10	255,63	94,32	501,90	87,92	3,93
11	255,20	94,38	502,51	88,26	4,12
12	253,65	94,27	503,61	88,17	3,98
13	257,75	94,54	502,50	88,22	4,18
14	253,50	94,28	506,62	87,99	4,00
15	257,13	94,45	503,30	88,08	4,07
16	253,37	94,28	503,80	88,09	4,58
17	253,80	94,41	507,80	88,28	4,11
18	253,90	94,48	504,38	87,99	4,37
19	254,00	94,34	502,45	88,24	4,48
20	252,70	94,53	502,90	88,20	4,12
$\bar{x}$		94,41		88,09	4,15
s		$\pm$ 0,07		$\pm$ 0,14	$\pm$ 0,21
V		0,073		0,16	5,19

Tabelle 26: Wertigkeitsstufen des Eisens in
Malmberget-Briketts-Eisenschwamm

Nr.	Einwaage mg	Fe _{ges.} %	Einwaage mg	Fe _{met.} %	Fe(II) %
1	255,82	91,03	502,37	83,01	6,20
2	254,20	91,02	502,67	83,42	6,16
3	252,88	91,00	508,70	83,32	5,69
4	255,10	90,99	503,60	83,47	6,05
5	252,96	91,07	502,43	82,92	5,77
6	256,00	91,06	504,36	83,00	5,68
7	254,75	90,82	502,50	83,22	5,99
8	256,20	90,71	505,30	82,99	6,00
9	257,68	90,82	503,00	83,27	6,20
10	254,45	91,03	503,45	82,80	5,50
11	257,75	91,02	503,40	83,05	5,76
12	257,30	91,00	506,45	83,29	5,94
13	259,00	90,78	508,70	83,32	5,77
14	255,12	91,03	505,90	83,00	5,66
15	254,66	91,00	506,73	83,35	5,51
16	252,00	91,02	502,25	83,00	5,78
17	255,43	90,88	505,10	83,31	5,67
18	255,50	90,85	507,20	83,47	5,82
19	257,22	90,88	501,90	82,90	5,75
20	252,69	90,73	508,16	83,01	5,98
$\bar{x}$		90,94		83,16	5,84
s		$\pm$ 0,11		$\pm$ 0,20	$\pm$ 0,21
V		0,13		0,25	3,61

Für die Gehalte an dreiwertigem Eisen ergaben sich bei der Probe Feijao-Eisenschwamm 2,46 %, bei der Probe Mutuca-Eisenschwamm 2,17 % und bei der Probe Malmberget-Briketts 1,94 %.

Um den Zeiteinfluß zu untersuchen, wurden jeweils 5 Ansätze während 60 min behandelt. Hierbei wurde in der Probe Feijao-Eisenschwamm 86,97 % $\text{Fe}_{\text{met.}}$, in der Probe Mutuca-Eisenschwamm 88,34 % $\text{Fe}_{\text{met.}}$ und in der Probe Malmberget-Briketts 83,24 % $\text{Fe}_{\text{met.}}$ festgestellt.

Bei der Behandlungsdauer von 60 min wurden also 0,1 bis 0,2 % $\text{Fe}_{\text{met.}}$ mehr gefunden.

Als weitere Ergänzung wurde das gesamte oxidische Eisen (Gesamteisen im Rückstand) jeweils in 5 Ansätzen bestimmt. Für die Probe Feijao-Eisenschwamm ergaben sich 6,86 % oxidisches Eisen gegenüber dem als Summe von zwei- und dreiwertigem Eisen erhaltenen Wert von 6,72 %.

Bei der Probe Mutuca Eisenschwamm lauten die entsprechenden Werte 6,22 % gegenüber 6,32 %; bei der Probe Malmberget-Briketts 7,84 % gegenüber 7,78 %.

3.7 Weitere Proben

Wegen des erheblichen Zeitaufwandes wurde das metallische Eisen nur in 5 weiteren Eisenschwamm-Proben je fünfmal nach der ISO-Methode bestimmt. Die Mittelwerte lauten für die Proben ISO I 18,75 %, ISO II 71,90 %, ISO III 73,98 %, Lurgi 1 38,42 % sowie VDEh 1 83,42 %.

In entsprechender Weise wurde für die Probe "FeO-getempert" der Wert 3,0 % $\text{Fe}_{\text{met.}}$ erhalten. Die Werte sind in Tabelle 38, Abschnitt 7, den nach anderen Methoden erhaltenen Ergebnissen gegenübergestellt.

4. Weiterentwicklung des Brom-Methanol-Verfahrens durch Einsatz einer photometrischen Endbestimmung

4.1 Nachteil der maßanalytischen Methode

Das Standardverfahren für die Bestimmung hoher Eisengehalte in hocheisenhaltigen Materialien ist immer noch die Methode nach ZIMMERMANN-REINHARD.

Auch die Endbestimmung des Eisens im ISO-Vorschlag beruht auf dieser Methode, allerdings mit dem Unterschied, daß anstelle der ursprünglich verwendeten Permanganatlösung eine Kaliumdichromatlösung verwendet wird. An der Reduktion von drei- zu zweiwertigem Eisen mit Zinn(II)-chlorid-Lösung und an der Verwendung der Quecksilber(II)-chlorid-Lösung hat sich jedoch nichts geändert.

Pro Titration gelangen über 300 mg Quecksilber sowie größere Mengen Phosphor- und Schwefelsäure in das Laborabwasser.

Dazu kommt das zeitraubende und wenig umweltfreundliche Abrauchen der Brom-Methanol-Mischung. Aus diesem Grund wurde versucht, eine hinsichtlich der Endbestimmung günstige Methode auszuarbeiten.

4.2 Brom-Methanol-Phenanthrolin-Methode

Die photometrische Eisenbestimmung mit 1,10-Phenanthrolin gehört zu den Standardverfahren für die Bestimmung niedriger Eisengehalte in Legierungen⁸⁰⁾. Bei der Eisenbestimmung in Legierungen, die hauptsächlich Zn, Ni, Mn und andere Elemente enthalten, wurde Äthylendiamintetraessigsäure ("ADTA") als Maskierungsmittel zugesetzt. Dieses Reagenz bildet im pH-Bereich 4 - 9 mit fast allen Kationen Komplexe⁸¹⁾.

Diese Eigenschaft von ÄDTA wurde für die Bestimmung des metallischen Eisens genutzt. Die Brom-Methanol-Lösung bestätigte sich als reaktionsschnelles Lösungsmittel für die Trennung des metallischen Eisens von seinen Oxiden. Nach der Filtration der Brom-Methanol-Eisenlösung wurde das Eisen mit ÄDTA und das überschüssige Brom mit Ammoniak gebunden, wobei sich wahrscheinlich zunächst entstandenes Hypobromit unter Sauerstoffentwicklung zersetzt.

Es entstand eine klare Lösung, die je nach Eisengehalt eine unterschiedlich tiefe Rotfärbung zeigte. Bei den Normalzusätzen erhält man pH-Werte von 4 - 8 bei Eisengehalten von 10 - 90 %. Nach Zusatz von Acetatpuffer und Ascorbinsäure stellt sich ein pH-Wert von 5 - 6 ein. Damit liegen die für die Reaktion des Eisens mit 1,10-Phenanthrolin erforderlichen Bedingungen vor⁸²⁾. Der Zeitaufwand für die Durchführung einer Bestimmung beträgt etwa 40 min.

4.3 Zur Durchführung des Verfahrens

Es wurden wiederum Porzellanfilterrohre in Verbindung mit einem WITT'schen Topf verwendet. Nach der Filtration und Auswaschen des Rückstandes wurde sofort dem Filtrat eine Ammoniak- ÄDTA -haltige Lösung zugesetzt. Dadurch wurde das überschüssige Brom gebunden und das Eisen als Komplex in Lösung gehalten. Anschließend wurde das Eisen mit 1,10-Phenanthrolinchlorid photometrisch bestimmt. Die photometrischen Messungen wurden manuell oder automatisch durchgeführt. Die Vorschriften sind im Anhang 2 und 3 wiedergegeben.

4.4 Manuelle photometrische Messungen (Anhang 2)

Die Messungen erfolgten am Gerät Elko II der Firma Zeiss. Der Meßbereich liegt bei Verwendung einer 1 cm-Küvette

zwischen 0,1 - 1 mg Fe/100 ml. Da die Probelösung 20 - 50 mg Fe/100 ml enthält, erfolgt die Messung nach Verdünnung eines aliquoten Teils und nach Zugabe der Reagenzien mit Filter Hg 546 gegen eine eisenfreie Blindlösung. Für die Eichlösung wurde spektralreiner Eisendraht verwendet. Außerdem wurden Vergleichsmessungen mit Ferrum reductum und Fe_2O_3 nach BRANDT durchgeführt.

Die Linearität Extinktion (Ext) / Konzentration ($\mu\text{g Fe}$), d. h. die Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes, wurde durch einige Meßreihen abgesichert (Bild 10).

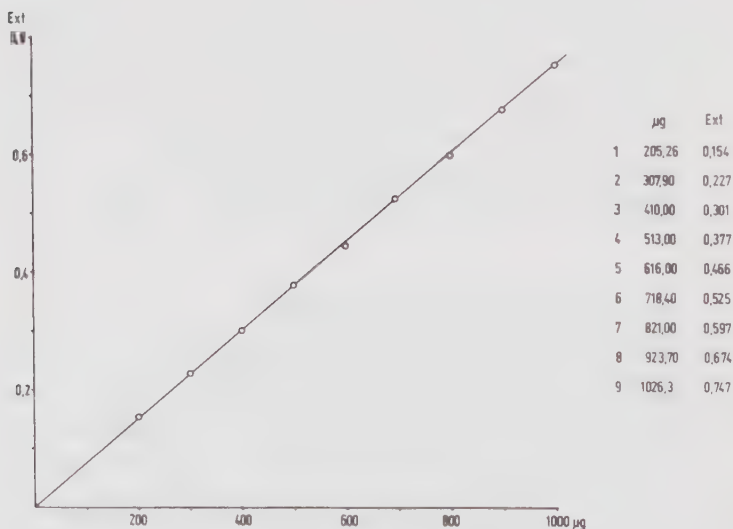


Bild 10: Eichgrade zur photometrischen Eisenbestimmung.
Photometer Elko II

Anschließend wurde Feijao-Eisenschwamm untersucht. Der Mittelwert aus 10 Ansätzen mit je 3 Farbreaktionen und Messungen betrug 86,80 % Fe_{met} gegenüber 86,88 % Fe_{met} nach der ISO-Methode. Auch die anderen Eisenschwammproben

ergaben gut übereinstimmende Werte. Die Standardabweichung beträgt weniger als 0,2 % Fe.

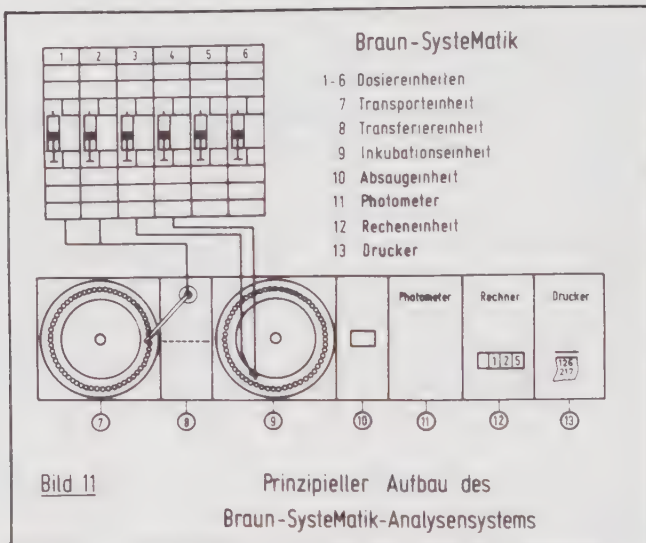
4.5 Automatische photometrische Messungen (Anhang 3)

Für Serienbestimmungen stand das Gerät Braun-SysteMatik (Braun Melsungen) mit einem Zeiss-Photometer PL 4 zur Verfügung.

Die Braun-SysteMatik ist ein Analysenautomat, der photometrische Analysen selbsttätig durchführt. Das Analysensystem wird durch Zusammenfügen verschiedener Bausteine bzw. Einheiten - die z. T. auch einzeln genutzt werden können - aufgebaut. Hierzu gehören im wesentlichen (s. Bild 11)

- a) Transporteinheit mit Drehteller für Probengefäße;
- b) Transferiereinheit mit Programmgeber;
- c) Inkubationseinheit mit Drehteller für Reaktionsgefäße;
- d) Pipettier- und Verdünnungseinheiten;
- e) Absaugereinheit mit Elektrodenküvetten-Anschluß;
- f) Photometer mit Registrier- bzw. Auswertereinheit.

Bei der Durchführung der Bestimmung gibt man etwas Probenlösung in ein kleines Probengefäß aus Kunststoff (EPENDORF-Reaktionsgefäß) und setzt dieses - zusammen mit anderen Proben- und Eichlösungen - in den Probenvorlageteller ein.



Prinzipiell erfolgt dann der automatische Ablauf einer Analyse folgendermaßen:

Entnahme von Lösung aus Probengefäß durch den Pipettierautomaten;

Überführung und Verdünnung in Reaktionsgefäß;

Zumischung der benötigten Reagenzien und Einstellung einer variablen Inkubationszeit, evtl. Rühren;

Selbsttätiges Ansaugen der Probenlösung in eine Küvette;

Photometrieren und Ausdrucken des Meßwertes.

Die Gültigkeit BEER'schen Gesetzes (s. Bild 12) wurde durch Eichung mit spektralreinem Eisendraht nachgewiesen. Auch bei der automatischen Photometrie sind die Extinktionen die Mittelwerte aus je drei Messungen.

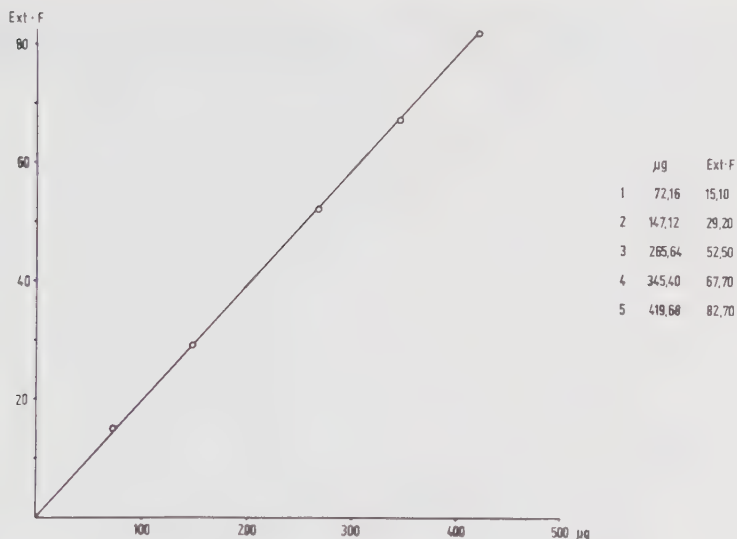


Bild 12: Eichgrade zur photometrischen Eisenbestimmung. Automatische Photometrie

Die Purofer-Eisenschwammproben wurden je zwanzigfach untersucht (Tabelle 27). Die Genauigkeit stimmt mit derjenigen der manuellen Arbeitsweise überein.

Ergebnisse an weiteren Proben (fünffache Bestimmung), auch nach anderen Methoden, zeigt Tabelle 32, Abschnitt 5.

Tabelle 27: Bestimmung des metallischen Eisens in Eisen-schwammproben Thyssen Purofer, automatische Photometrie

Nr.	Feijao		Mutuca		Malmberget-Briketts	
	Einwaage mg	Fe _{met.} %	Einwaage mg	Fe _{met.} %	Einwaage mg	Fe _{met.} %
1	510,15	86,94	505,00	88,44	512,80	83,31
2	504,55	87,11	502,00	88,65	516,18	83,40
3	501,40	86,69	505,90	88,55	515,00	83,33
4	511,55	86,85	505,90	88,61	506,32	83,23
5	505,40	87,12	505,60	88,72	510,08	83,74
6	502,85	87,00	510,50	88,81	516,25	83,24
7	502,75	87,02	506,50	88,81	515,30	83,65
8	503,00	86,90	504,30	88,83	509,80	83,64
9	506,40	86,73	505,76	88,61	513,75	83,74
10	508,66	86,60	506,23	88,38	515,90	83,49
11	507,75	87,20	512,10	88,81	511,63	83,58
12	504,50	86,64	510,30	88,36	505,10	83,66
13	502,10	87,10	512,50	88,36	509,50	83,44
14	508,00	86,76	508,70	88,34	515,05	83,67
15	502,00	87,00	506,10	88,41	512,15	83,57
16	503,85	86,68	510,15	88,63	504,14	83,69
17	508,00	86,82	510,00	88,42	510,70	83,72
18	503,30	86,93	507,50	88,59	520,20	83,80
19	502,88	87,08	508,00	88,63	506,40	83,33
20	501,08	86,76	507,60	88,64	510,05	83,66
$\bar{x}$		86,90		88,58		83,54
s		$\pm$ 0,18		$\pm$ 0,17		$\pm$ 0,19
V		0,21		0,19		0,23

4.6 Einfluß verschiedener Metallionen auf die photometrische Eisenbestimmung mit 1,10-Phenanthrolin

Die Eisenbestimmung mit 1,10-Phenanthrolin wird nur durch wenige Elemente gestört ⁸³⁾.

Zweiwertige Cu-, Co-, Ni- und Zn-Ionen bilden mit 1,10-Phenanthrolin stabile Komplexe. Diese sind jedoch farblos, so daß bei einem Reagenzienüberschuß keine Störung eintritt ⁸⁴⁾.

Die Elemente Cr, Mo, W und Cd, die mit 1,10-Phenanthrolin schwerlösliche Verbindungen bilden, können mit ÄDTA maskiert werden ⁸⁵⁾.

Hier soll im einzelnen geprüft werden:

- a) Bis zu welcher Metallionenkonzentration sind die ÄDTA-Komplexe gegenüber Ammoniak stabil?
- b) Ist bei dieser Metallionenkonzentration eine Eisenbestimmung einwandfrei durchführbar?

Von zwei legierten Stählen (Zusammensetzung s. Tabelle 28) wurden je 0,5 g mit Brom-Methanol gelöst.

Bei Stahl 1 wurde nach dem üblichen Abfiltrieren und Auswaschen des Rückstandes Titriplex-Ammoniak zugegeben. Selbst bei pH 8 wurde eine klare Lösung erhalten.

Die Lösung von Stahl 2 war nach der gleichen Behandlung getrübt; nach kurzer Zeit fiel Chromhydroxid aus.

Tabelle 28: Chemische Zusammensetzung der legierten Stähle

Stahl 1		Stahl 2	
Element	%	Element	%
C	0,865	C	0,058
Si	0,318	Si	0,473
Mn	0,205	Mn	0,863
P	0,0242	P	0,015
S	0,0049	S	0,010
Cr	4,231	Cr	18,53
Co	2,730	Ni	10,47
Mo	0,953	Zr	0,053
Ni	0,221	Cu	0,041
V	1,981	N	0,071
W	11,920		

Um die Grenzen der Brom-Methanol-Titriplex-Behandlung bei chromhaltigen Stählen feststellen zu können, wurde mit Gemischen von Stahl 2 und Ferrum reduktum gemäß Tabelle 29 weitergearbeitet.

Tabelle 29: Stahl 2, aufgestockt mit Ferrum reduktum

Nr.	Stahl 2 mg	Fe-red. mg	Σ mg	Cr-Gehalt %	pH
1	203,7	307,3	510,5	7,375	8,2
2	310,6	207,4	518,0	11,11	7,8
3	408,0	100,8	508,8	14,88	6,8

Bei allen Versuchen fiel durch Zugabe von Titriplex-Ammoniak mehr oder weniger viel Chromhydroxid aus. Es empfahl sich daher, eine Reihe von synthetischen Proben zu untersuchen. Hierzu wurden etwa 450 mg Ferrum reduktum gemäß Tabelle 30 mit bestimmten Mengen Cr aufgestockt.

Tabelle 30: Ferrum reduktum, aufgestockt mit Chrom

Zusammensetzung	1	2	3	4	5
Fe-red./mg	452,5	453,5	452,8	451,0	452,3
Cr /%	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0

Nur die Versuchslösung mit 6 % Cr blieb nach Zugabe von Titriplex-Ammoniak-Lösung völlig klar. Auch nach längerem Stehen fiel kein Chromhydroxid aus.

Eine synthetische Mischung von Ferrum reduktum mit je 2 % Cr, Ni, Co, Mn und Cu wurde in entsprechender Weise behandelt. Hierbei fiel kein Niederschlag aus, und die Lösung blieb auch nach langem Stehen völlig klar. Auch Lösungen bis 10 % Mn blieben klar. Die Eisenbestimmung in den Versuchslösungen zeigte folgendes:

Stahl 1: 76,06 % Fe_{met.} (Sollwert 76,5 %); Ferrum reduktum mit je 2 % Cr, Mn, Cu, Co und Ni: 449,4 mg Fe (Sollwert 448,80 mg Fe); Ferrum reduktum mit 6 % Mn: 459,96 mg Fe (Sollwert 459,77 mg Fe); Ferrum reduktum mit 10 % Mn: 450,24 mg Fe (Sollwert 449,61 mg Fe).

Alle Angaben sind die Mittelwerte aus 3 Versuchen.

5. Eisen(III)-chlorid-Methode

Gemäß Abschnitt 2.2.6 wurde das Verfahren THYSSEN NIEDERRHEIN angewandt (Anhang 5).

Anstelle der angegebenen Kaliumpermanganat-Lösung wurde zur Titration Kaliumdichromat-Lösung verwendet. Die Titration erfolgte mit einer automatischen Kolbenbürette von Metrohm (s. Abschnitt 3.5.1). Zunächst wurde das metallische Eisen in den Eisenschwammproben Purofer bestimmt, und zwar je fünfzehnmal (Tabelle 31).

Gemäß Tabelle 37, Abschnitt 7, stimmt das Eisen(III)chlorid-Verfahren mit dem Brom-Methanol-Verfahren gut überein.

In Tabelle 32 sind für Eisenschwammproben anderer Herkunft sowie für zwei Stahlproben von 2 Methoden Mittelwerte aus je 6 Einzelbestimmungen angegeben.

Bei der Eisen(III)-chlorid-Methode entspricht die Standardabweichung stets dem Befund bei den Puroferproben (Tabelle 31) bzw. liegt niedriger. Für die Brom-Methanol-Methode gilt dasselbe mit Ausnahme der Probe ISO II ($s = 0,7$). Ein sehr großer Unterschied zwischen den Ergebnissen der beiden Verfahren liegt nur bei der Probe ISO II vor. Mehrbefunde nach der Eisen(III)-chlorid-Methode von etwa 1 - 2 % metallischem Eisen zeigen aber auch die Proben Lurgi 1 und Lurgi 4 (kritisches Material). Bei einem Si-reichen Stahl (4,17 % Si) zeigt erwartungsgemäß das reduktionsspezifische Eisen(III)chlorid-Verfahren den beträchtlich höheren (falscheren) Wert.

Tabelle 31: Bestimmung des metallischen Eisens in Eisenschwamm Purofer durch Eisen(III)-chlorid-Methode THYSSEN NIEDERRHEIN "Titration mit Kaliumdichromat-Lösung"

Nr.	Feijao		Mutuca		Malmberget-Briketts	
	Einwaage mg	Fe _{met.} %	Einwaage mg	Fe _{met.} %	Einwaage mg	Fe _{met.} %
1	255,315	86,75	262,20	88,02	270,50	83,38
2	252,90	86,43	269,45	88,40	263,45	83,28
3	264,15	86,85	253,80	88,41	261,10	83,52
4	264,70	86,47	264,70	88,00	252,45	83,58
5	266,45	86,74	263,25	88,14	258,27	83,50
6	256,94	86,68	263,00	88,08	261,30	83,47
7	258,00	86,78	255,30	87,91	253,70	83,62
8	270,70	86,97	258,30	88,02	259,35	83,66
9	269,75	86,63	256,15	88,21	252,60	83,56
10	257,75	86,92	257,90	88,35	257,50	83,59
11	251,25	86,56	260,40	88,43	272,80	83,29
12	273,40	86,66	257,90	88,26	257,53	83,23
13	272,90	86,63	260,20	88,02	254,66	83,60
14	257,45	86,54	268,45	87,89	260,05	83,50
15	268,00	86,52	261,40	87,81	258,54	83,63
$\bar{x}$		86,67		88,13		83,49
s		$\pm$ 0,16		$\pm$ 0,20		$\pm$ 0,15
v		0,18		0,23		0,18

Tabelle 32: Bestimmung des metallischen Eisens in Eisenschwammproben genannter Herkunft und in Stählen (% Fe_{met.})

Verfahren	ISO I	ISO II	ISO III	VDEh 1	VDEh 2
Brom-Methanol-Photometrie	19,08	71,83	73,88	83,39	85,13
Eisen(III)-chlorid	18,56	81,90	74,23	82,80	85,09
Verfahren	Lurgi 1	Lurgi 2	Lurgi 3	Lurgi 5	Lurgi 4
Brom-Methanol-Photometrie	38,36	74,93	83,38	92,57	69,18
Eisen(III)-chlorid	39,88	75,30	83,75	92,69	70,33
Verfahren	Midrex	Accos-Finos Piratin-Pellets	C-reicher Stahl	Si-reicher Stahl	
Brom-Methanol-Photometrie	82,11	85,82	98,47	95,12	
Eisen(III)-chlorid	81,81	86,06	98,56	106,80	
Soll			98,35	95,53	

Außerdem wurden die Proben FeO -1, Fe_3O_4 und Stahlsinter (s. Abschnitt Sonderproben) mit Eisen(III)-chlorid behandelt. Die Ergebnisse entsprechen denen der Brom-Methanol-Methode. So wurde in Probe FeO -1 nur 0,15 % des eingesetzten Eisens festgestellt.

Beim getemperten FeO lag jedoch der Wert nach dem Eisen(III)-chlorid-Verfahren deutlich höher als nach den beiden Brom-Methanol-Verfahren. Mittels Brom-Methanol (ISO) ergaben sich 3,40 %, mittels Brom-Methanol (Photometrie) 3,00 % und mittels Eisen(III)-chlorid 5,61 %. Es zeigt sich also bei dieser Probe mit künstlich herbeigeführtem FeO -Zerfall das für "kritisches Material" typische Verhalten.

Eine eingehende Diskussion der "kritischen" Proben unter Berücksichtigung der Sauerstoffdifferenzmethode erfolgt in Abschnitt 7.

Eine Mischung von synthetischem Eisencarbid und Ferrum reductum wurde durch Eisen(III)-chlorid-Lösung nur etwa zu Hälfte gelöst. Daß sich in Eisen eingelagertes Eisencarbid wesentlich günstiger verhält, geht aus der vollständigen Erfassung des Eisens in C-reichem Stahl (ca. 10 % Fe_3C) gemäß Tabelle 32 hervor.

5.1 Möglichkeiten für die anschließende Bestimmung des zweiwertigen Eisens-----

Wie schon festgestellt, liegen über die Bestimmung des zweiwertigen Eisens im Rückstand des Eisen(III)-chlorid-Verfahrens aus dem Schrifttum noch keine Erfahrungen vor.

Eigene Untersuchungen ergaben, daß sich im Rahmen der Methode von THYSEN NIEDERRHEIN die Eisen(II)-Bestimmung mit Hilfe einer zweiten Lösebehandlung gut durchführen läßt. Hierbei ist nach der Behandlung mit Eisen(III)-

chlorid sofort zu filtrieren; dann ist mit Ammoniumchlorid-Lösung (10 %) auszuwaschen, bis eine klare Lösung durch das Filter läuft. Anschließend ist mit Wasser nachzuwaschen. Als Filter können hier entweder Porzellanfilterhülsen (s. Abschnitt 3.5.1) oder Glasfaserfilter (Sartorius Glasfasermembranfilter, Katalog Nr. 13400) verwendet werden.

Die Bestimmung dauert etwa 50 min. Sie wurde im Rahmen dieser Arbeit in besonderen Fällen angewandt.

Bei der kombinierten Bestimmung (nur eine Lösebehandlung) führt das Auffüllen nach dem Lösen, das Filtrieren des größeren Volumens und das erforderliche mehrmalige Öffnen des WITT'schen Topfes zu einem wesentlich höheren Aufwand. Diese zweite Arbeitsweise ist deshalb nicht zu empfehlen.

6. Versuche zur gasanalytischen Erfassung des an Eisen gebundenen Sauerstoffs in einer Thermoanalysen-Apparatur ⁺⁾

6.1 Thermoanalysenanlage

Es stand eine Anlage der Firma Linseis zur kombinierten Durchführung von DTA und TG mit horizontal angeordnetem Ofen zur Verfügung (Bild 13).

Die Anlage wurde durch eine Vorrichtung zur infrarotspektrometrischen Erfassung gasförmiger Reaktionsprodukte (CO , CO_2 , alternativ H_2O) von uns ergänzt. Aufbau und Funktion der wichtigsten Teile werden nachstehend kurz beschrieben.



Bild 13: Thermoanalysenanlage mit Zusatzgeräten

⁺⁾ Den Herren H. Lemm und Dr. F. Leiber danke ich für die Förderung dieser Untersuchungen

6.1.1 Elektrisch beheizter Ofen

Es wurde ein Ofen mit SiC-Heizspiralen verwendet, der bis zu einer Temperatur von 1 400 °C betrieben werden kann.

Die Temperatur wird durch ein Pt-PtRh-Thermoelement gemessen, und zwar direkt neben der Probensubstanz. Durch den Ofenraum ist ein Sinterkorund-Rohr (99,7 % Al_2O_3) geführt, das auch bei hohen Temperaturen gasdicht ist. Auf die Enden des Rohres sind Kühlköpfe (Wasserkühlung) geschoben, die durch eine harzartige, hochviskose Klebemasse mit dem Rohr verklebt sind. Die Klebestellen sind gasdicht ausgeführt (Helium-Leckprüfung).

6.1.2 Temperaturregelgerät zur Steuerung des Ofens

Ein linearer und definierter Temperaturanstieg wird durch ein Temperaturregelgerät gewährleistet, das die Einstellung von Aufheizgeschwindigkeiten zwischen 0,1 und 50 °C/min gestattet.

6.1.3 Thermowaage

Die Bezeichnung Thermowaage wurde von K. HONDA ⁸⁶⁾ im Jahre 1915 für eine Waage eingeführt, die imstande war, die Gewichtsänderung einer Probe als Funktion der Temperatur zu messen.

Der Waagearm aus keramischem Material ragt in den horizontal angeordneten Ofen hinein. Er ist mittels einer Spannbandvorrichtung um seine Querachse drehbar aufgehängt. Auf der einen Seite des Waagearmes befindet sich

die Aufnahmevorrichtung für die Proben und ein Kompensator, der den Arm elektromagnetisch in der Nullage hält. Auf der anderen Seite des Waagearmes sind ein induktiv wirkender Geber, eine Wirbelstromdämpfung und ein variables Kontergewicht befestigt. Am elektronischen Thermo- waageverstärker befinden sich ein Schalter und ein Potentiometer, die zum Einstellen des Nullpunktes und des Wägebereichs der Waage dienen.

Es besteht die Wahl zwischen vier Meßbereichen. Der Schreiberbreite von 250 mm entsprach bei Vollanschlag und 20 mV Signalspannung eine Gewichtsänderung von ca. 65 mg.

6.1.4 Probentiegel und Thermoelemente

Die Probentiegel aus Platin oder Sinterkorund (99,7 % Al_2O_3) sind am keramischen Waagearm angebracht. Die Anordnung der Thermoperlen für die DTA sowie die mittlere Ofentemperatur geht aus Bild 14 hervor.

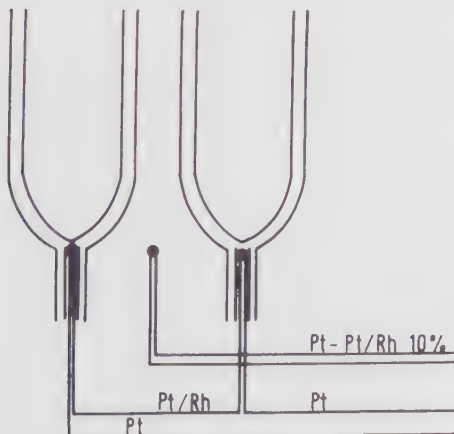


Bild 14: Tiegel- und Thermoelementzuführung

6.1.5 Elektronischer Meß- und Registrierteil für DTA und TG

Die Registriereinrichtung gestattet eine kontinuierliche Aufzeichnung der Temperaturdifferenz zwischen beiden TiegeIn, der Gewichtsänderung und Probertemperatur im Meßkopf. Die elektrischen Daten werden von einem 4-Kanal-Kompensationsschreiber mit 250 mm Schreiberbreite registriert. Die Empfindlichkeiten von drei Kanälen liegen im mV-Bereich. Da es sich bei der Temperaturdifferenz nur um sehr kleine Signaländerungen handelt, ist der vierte Kanal für die Registrierung der DTA-Thermospannungen empfindlicher einstellbar und arbeitet im μ V-Bereich. Mit einer von Hand schaltbaren Gegenspannung kann bei einer empfindlichen Einstellung auch über den eingestellten Meßbereich hinaus registriert werden.

6.1.6 Gasanalysatoren für CO und CO₂

Die verwendeten Gasanalysatoren benutzen die spezifische Strahlungsabsorption heteroatomiger Gase im IR-Bereich zwischen 2,5 und 12 μ m Wellenlänge. In diesem Bereich liegen die Molekülschwingungen. Der Meßvorgang im URAS 2 T ist nicht dispersiv, d. h. es findet keine spektrale Zerlegung statt.

Die Betriebstemperatur in den URAS-Geräten liegt konstant bei 60 °C. Sie wird über einen Heißeiter geregelt.

6.1.7 Eichung der Gasanalysatoren (CO und CO₂)

Hierzu werden Eichgemische (CO und CO₂) über Mischpumpen, die in der rechten Hälfte von Bild 13 zu sehen sind, hergestellt. Für den Nullversuch werden 41,0 l/h Argon durch die zu eichenden URAS-Geräte geleitet. Ein Teil des Argonstromes wird abgezweigt und durch den gleichen Volumenanteil CO- bzw. CO₂-Gas ersetzt, so daß ein ste-

tiger Durchfluß von 41,0 l/h Gas gewährleistet ist. Die Eichkurven werden durch insgesamt zehn Meßpunkte jeweils festgelegt. Die CO-Eichkurve reicht von 0 - 0,5 Vol. % CO. Für CO₂ wird eine Eichkurve im Bereich von 0 - 0,25 Vol. % CO₂ erstellt. Die CO- bzw. CO₂-Peakflächen, die sich bei Durchführung eines Reduktionsversuches als Abgasaustrag darstellen, werden mit einem Planimeter gemessen. Die erhaltenen Peakflächen werden mit einem Faktor, der unter anderem von dem Verlauf der Eichkurve abhängig ist, in mg umgerechnet.

Die vorliegenden Kennlinien für CO und CO₂ werden zusätzlich kontrolliert. Die CO₂-Eichkurve bestätigte sich über die Carbonatzersetzung einer eingewogenen Menge CaCO₃, wogegen zur Kontrolle der CO-Kurve ein genau definiertes CO-Volumen über einen Dosierhahn in die Anlage eingebracht wurde.

Das aufgedruckte Kammervolumen des Dosierhahnes (0,5159 ml) war zuvor mit Quecksilber durch Wägung bestätigt worden.

6.2 Erfassung des an Eisen gebundenen Sauerstoffs mit Koks als Reduktionsmittel

Als erste Information über Art und Menge des gebundenen Sauerstoffs an Eisen wurden die mit Koks im Verhältnis 1 + 0,7⁸⁷⁾ feinst verriebenen Eisenschwammproben mit Argon als Trägergas untersucht. Die Signale für das bei der Reduktion entstehende CO- und CO₂-Gas waren wegen des geringen Sauerstoffanteils neben etwa 85 % metallischem Eisen entsprechend schwach. Trotzdem war zu erkennen, daß die Malmberget-Briketts im Unterschied zu Feijao- und Mutuca-Eisenschwamm einen deutlichen Fayalit-Anteil aufweisen, was ausgewiesen wurde durch den Anstieg der CO-Kurve (Bild 15) bei ca. 1180 °C. Dies beruht auf dem relativ hohen SiO₂-Gehalt (2,12 %) der Malmberget-Briketts.

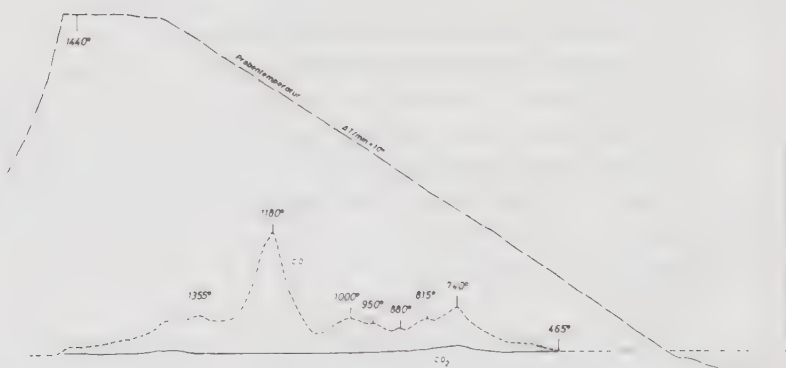


Bild 15: Reduktion der Malmberget-Briquettes mit Koks

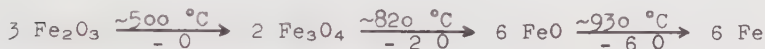
6.3 Erfassung des an Eisen gebundenen Sauerstoffs mit Ruß als Reduktionsmittel

Koks bringt durch die bei der Reduktion entstehende Asche (8,09 %) eine Reihe von mineralischen Sauerstoffträgern (Tabelle 33) in das Probenmaterial ein, die ebenfalls ganz oder teilweise reduziert werden. Dadurch wird die Zuordnung bzw. Auswertung der Peaks erschwert.

Tabelle 33: Analyse von Koksasche

Fe_2O_3	MnO	F_2O_5	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO
13,58	0,28	0,92	42,14	1,05	26,83	5,74	3,07

Deshalb wurde in den folgenden Versuchen aus Naphthalin hergestellter Ruß eingesetzt. Ein Blindversuch nur mit Ruß ergab kein Signal. Die ersten Versuche wurden mit α -Fe₂O₃ und Ruß im Gemisch 1 + 0,7⁸⁸⁾ durchgeführt. Es ergaben sich 3 Reduktionsstufen (Bild 16) nach folgendem Schema:



Bei der 3. Stufe FeO $\rightarrow$ Fe war die Reaktion so heftig, daß die Aufzeichnung der CO-Gasmenge nicht möglich war, auch nicht bei veränderter Einsatzmenge, Schreiberempfindlichkeit und Verdünnung mit Inertsubstanz (Al₂O₃). Ein weiterer Versuch erfolgte mit der bereits beschriebenen Probe FeO-1 (82,7 % FeO und 16,0 % Fe₂O₃), wobei Einwaagen (einschließlich Ruß) mit 9,05 mg Sauerstoff zum Einsatz kamen. Die Bestimmung (Bild 16) ergab über CO und CO₂ eine Sauerstoffmenge von 9,15 mg. Die Reproduzierbarkeit der Werte ist gut. Der relative Fehler beträgt 1,1 %.

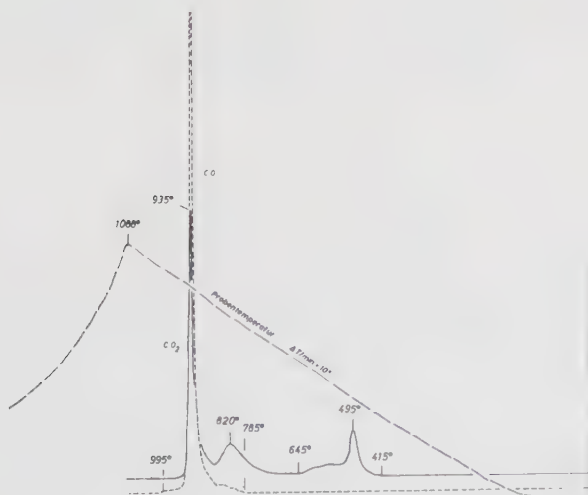


Bild 16: Reduktion von Fe₂O₃ nach BRANDT mit Ruß

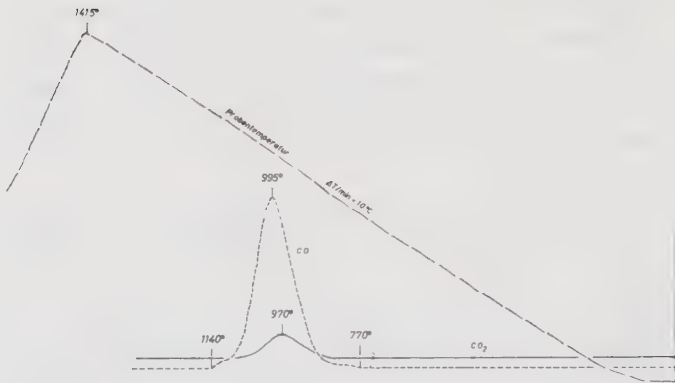


Bild 17: Reduktion der Wüstitprobe FeO-1 mit RuB

Versuche, Eisenschwammproben mit RuB zu reduzieren, erwiesen sich als nicht sinnvoll. Das Fassungsvermögen der Probestiegel ($0,3 \text{ cm}^3$) ist zu klein (geringe Dichte des rußhaltigen Gemisches). Deshalb wurden Brom-Methanol-Isolate hergestellt, in denen die Eisenoxide angereichert vorliegen. Die Ergebnisse sind in den Bildern 18, 19, 20 und Tabelle 34 wiedergegeben.

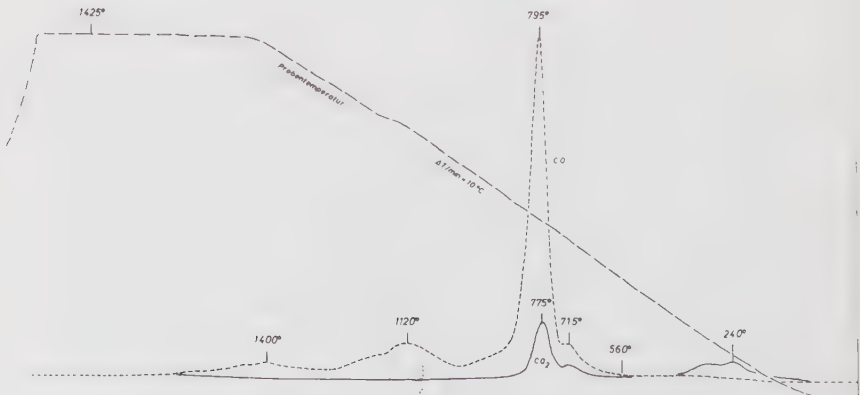


Bild 18: Reduktion des Mutuca-Eisenschwamm-Isolats

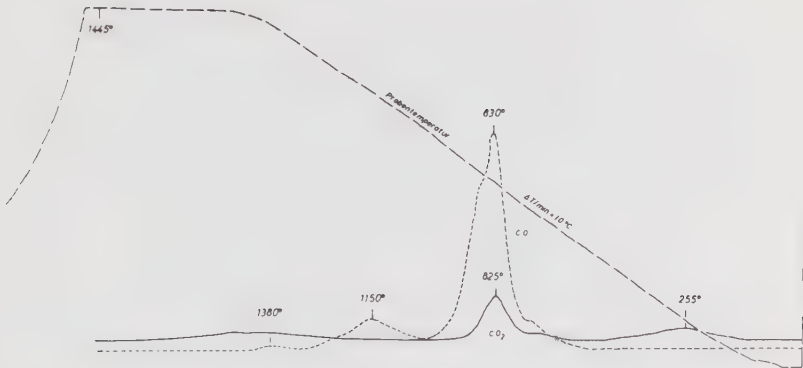


Bild 19: Reduktion des Feijao-Eisenschwamms mittels Ruß

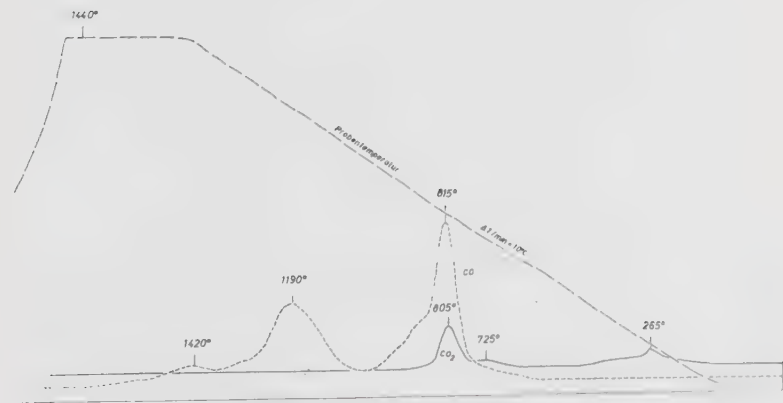


Bild 20: Reduktion des Malmberget-Briketts-Isolats mittels Ruß

Tabelle 34: An Eisen gebundener Sauerstoff in Brom-Methanol-Isolaten, Ruß-Reduktion

1	2	3	4	5	6	7	8
Isolat von	Isolat- einwaage mg	Reaktionsprodukte		O _{Fe} im Isolat		Isolat- anteil im Schwamm %	O _{Fe} im Schwamm %
		CO mg $\pm$ mg 0	CO ₂ mg $\pm$ mg 0	mg	%		
Mutuca	65,88	19,53	11,16	2,80	2,04	12,33	2,47
Feijao	72,09	20,22	11,55	2,78	2,02	13,69	2,58
Feijao	63,12	18,20	10,40	1,75	1,27	13,69	2,53
Malmberget	60,29	18,12	10,35	2,57	1,87	17,57	3,56
Malmberget	71,80	23,33	13,33	3,55	2,58	15,57	3,89

Hier sind in Spalte 2 die Isolatmengen ohne Rußanteil angegeben. Die Spalten 3 und 4 enthalten die Zahlen der planimetrischen Flächenauswertung der CO- und CO₂-Kurven und die entsprechenden Sauerstoffmengen. Die Addition der Sauerstoffmengen findet sich in Spalte 5 und 6. Die Isolatausbeuten der Spalte 7 wurden bei der Herstellung der Isolate ermittelt; sie ergeben mit den Werten von Spalte 6 die der Spalte 8.

Naßchemisch wurden, wie schon angegeben, für Feijao-Eisenschwamm 2,36 % O_{Fe}, für Mutuca-Eisenschwamm 2,07 % O_{Fe} und für Malmberget-Briketts 2,57 O_{Fe} erhalten.

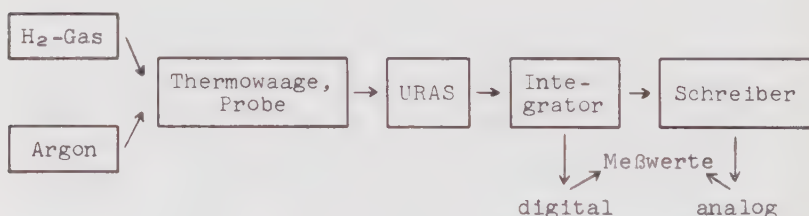
Die in Tabelle 34 für Mutuca- und Feijao-Eisenschwamm erhaltenen Gehalte (Spalte 8) sind gegenüber den Mittelwerten aus naßchemischen Verfahren etwas zu hoch ausgefallen, der Fehler bei Malmberget-Briketts ist jedoch erheblich zu groß. Die Ursache ist vermutlich darin zu sehen, daß in Fayalit (2 FeO · SiO₂) nicht nur FeO, sondern auch SiO₂ mit Ruß reduziert wird. Eine Unterscheidung zwischen dem an Eisen und an Silicium gebundenen Sauerstoff dürfte auf diese Weise nicht möglich sein.

6.4 Gasanalytische Bestimmung des an Eisen gebundenen Sauerstoffs durch Reduktion mit Wasserstoff-----

Der Nachteil von Ruß als Reduktionsmittel und seine geringe Dichte, die nur kleine Einsatzmengen erlaubt, waren maßgebliche Gründe dafür, nach Umrüstung der Anlage Wasserstoff als Reduktionsmittel zu verwenden. Hierbei können die Probensubstanzen allein und in größerer Menge eingesetzt werden. Die Reaktionstemperaturen liegen niedriger; somit ist die Versuchszeit kürzer als bei Reduktion mit Ruß, und vor allem entsteht nur Wasser als einziges Reaktionsprodukt.

6.4.1 Umrüstung der Anlage zur Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel

Wasserstoff reagiert mit Eisenoxiden oder anderen Sauerstoffverbindungen bei bestimmten Temperaturen zu Wasserdampf, dessen Konzentration im Trägermischgas in einem entsprechend ausgerüsteten Ultrarot-Absorptionsgerät (URAS) gemessen wird. Das elektrische Signal des URAS wurde bisher im Falle von CO- und CO₂-Messungen direkt auf x/t-Schreiber gegeben, deren Kurvenflächen planimetrisch ausgewertet werden konnten. Das Ergebnis lag dann im Laufe des nächsten Tages vor. Bei der Umrüstung des URAS auf Wasserdampf wurde deshalb zur schnelleren Auswertung zusätzlich ein Integrator angeschlossen.



Dadurch ist es jetzt möglich, bereits unmittelbar im Anschluß an die Aufheizzeit, d. h. während des Abkühlvorganges die vom Integrator digital ausgedruckten Flächen rechnerisch auszuwerten. Unter Zuhilfenahme einer empirischen Eichkurve, die im interessierenden Bereich linear verläuft, steht so das Ergebnis etwa 5 min nach dem Ende der Aufheizzeit zur Verfügung. Die zusätzliche Schreiberaufzeichnung gibt ein Bild vom Ablauf der Reaktion und dient als Beleg.

6.4.2 Aufstellung eines Eichdiagramms

Als Grundlage für die Eichung diente getrocknetes Fe₂O₃ nach BRANDT, das in unterschiedlichen Mengen (Tabelle 35) eingesetzt wurde. Bild 21 zeigt den Verlauf der Reaktion von Fe₂O₃ nach BRANDT mit Wasserstoff.

Tabelle 35: Meßwerte zu einem Sauerstoff-Eichdiagramm

Nr.	Vorgabe		Gasanalyse		Wägung
	Fe ₂ O ₃ mg	stöchiom. O mg	planime- trisch cm ²	Integrator uV · s	Gewichts- verlust mg
1	30,00	9,02	18,8	1 537 655	8,9
2	40,00	12,02	24,7	2 048 433	11,87
3	50,00	15,02	31,7	2 578 073	14,78
4	53,89	16,20	33,6	2 769 658	16,30
5	80,00	24,04	54,6	4 458 503	23,92

Die letzte Spalte - Gewichtsverlust - ergibt sich aus Differenzwägung des Probeniegels vor bzw. nach dem Versuch. Die weniger genaue Auswertung der TG-Linie hat nicht stattgefunden.

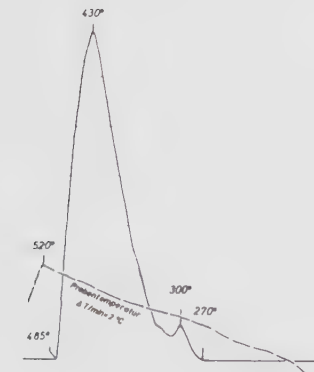


Bild 21: Reduktion von Eisen-
oxid nach BRANDT mit-
tels Wasserstoff

6.4.3 Reduktion der Eisenschwammproben Purofer mit Wasserstoff

- | | |
|---|--|
| 1. Probengefäß: | Platinschiffchen (größere Reaktionsfläche der Probe) anstelle des Tiegels aus Sinterkorund |
| 2. Probenmenge: | 550 mg |
| 3. Aufheizgeschwindigkeit: | < 600 °C 5 °C/min
> 600 °C 2 °C/min |
| 4. Schreibervorschub: | 40 mm/60 min |
| 5. Schreiberempfindlichkeit (H ₂ O): | 1 mV/250 mm Breite |

Während normale Eisenoxide schon unterhalb 600 °C ihren Sauerstoff abgeben, reagiert als Fayalit abgebundenes Eisenoxid erst bei höherer Temperatur (Bild 24, Abschnitt 6.4.4).

Die Eisenschwammproben Feijao, Mutuca und Malmberget-Briketts sind praktisch frei von Fayalit und wurden deshalb zunächst nur bis zur Temperatur von 600 °C untersucht (Tabelle 36 und Bild 22).

Tabelle 36: Bestimmung des an Eisen gebundenen Sauerstoffs durch Reduktion mit Wasserstoff
(bis 600 °C)

Eisenschwamm	Proben- einwaage mg	E r g e b n i s										Mittel- wert
		graphisch				mit Integrator						
		cm ²	mg	% O	$\bar{x}$ % O	Anzeige	mg	% O	$\bar{x}$ % O			
Feijao	527,10	26,7	12,6	2,39		2 187 244	12,8	2,43				
"	543,72	24,7	11,7	2,19		2 036 928	11,9	2,23				
"	537,61	27,9	13,2	2,45	2,38	2 295 086	13,4	2,49	2,42			2,40
"	536,16	28,5	13,4	2,50		2 328 828	13,6	2,53				
Mutuca	405,23	19,6	9,3	2,29		1 600 036	9,4	2,32				
"	549,35	23,5	11,1	2,02		1 944 348	11,4	2,08	2,06			2,04
"	546,00	22,2	10,5	1,92	2,02	1 822 379	10,6	1,94				
"	529,72	20,5	9,7	1,83		1 694 354	10,0	1,89				
Malmberget	508,30	23,8	11,2	2,20		1 940 071	11,4	2,24				
"	531,57	23,0	10,9	2,05		1 915 704	11,2	2,11	2,19			2,16
"	529,29	23,4	11,1	2,10	2,13	1 931 325	11,3	2,13				
"	535,12	24,5	11,6	2,17		2 026 750	11,8	2,21				

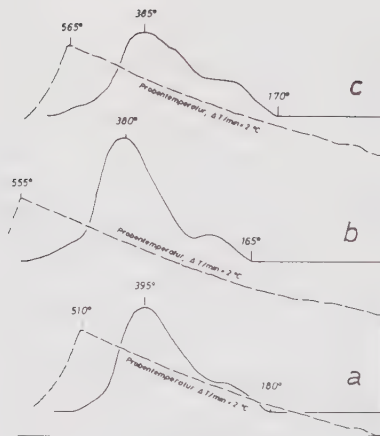


Bild 22: Reduktion von Mutuca-,
Feijao- und Malmberget-
Eisenschwamm mittels
Wasserstoff bis 600 °C
(a - c)

Spätere Versuche wurden bis 1 100 °C gefahren; sie ergaben für die Proben Feijao 2,20 % O, Mutuca 2,08 % O sowie Malmberget-Briketts 2,01 % O und stimmen damit im Rahmen der Fehlerstreuung mit den 600 °C-Versuchen überein. Der Vergleich mit der Naßchemie und der Sauerstoffdifferenzmethode ergibt für die Probe Feijao und Mutuca gute Übereinstimmung, für die Malmberget-Briketts jedoch Minderbefunde von etwa 0,5 % O (Tabelle 37, Abschnitt 7).

Die Malmberget-Probe weist zwar einen etwas höheren SiO₂-Gehalt auf. Dies führt jedoch gemäß Bild 23 und im Unterschied zu Bild 24 nur zu einer geringen Fayalitbildung. Der beträchtliche Minderbefund an O_{Fe} in den Malmberget-Briketts muß andere Ursachen haben.

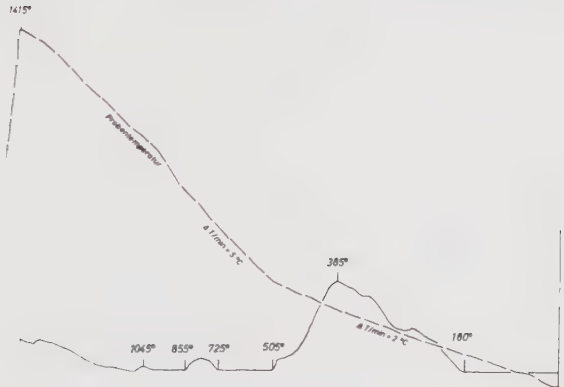


Bild 23: Reduktion des Malmberget-Briketts
mittels Wasserstoff bis 1 100 °C

Eine gründliche Klärung dieses abweichenden Verhaltens war im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich. So ist z. B. noch nicht geklärt, ob sich bei Anwesenheit von Kohlenstoff ein kleiner Teil des Sauerstoffs in Form von CO oder CO₂ der Bestimmung gasanalytisch entziehen kann.

6.4.4 Reduktion von SiO₂-reichem Eisenschwamm und reinem Fayalit mit Wasserstoff

Nachdem im Malmberget-Briketts zumindest Hinweise auf die Anwesenheit von Fayalit bestehen, war es interessant, eine Probe mit höherem SiO₂-Gehalt in die Untersuchungen einzubeziehen. Hierfür stand die Probe ISO III mit 8,5 % SiO₂ zur Verfügung.

Die Fayalitreduktion erfolgte zwischen 700 - 1 400 °C (Bild 24). Der Peak bei 1 005 °C entspricht der Reduktion des FeO, der bei 1 350 °C der Reduktion von SiO₂. Die Ueberlagerung ist nur gering.

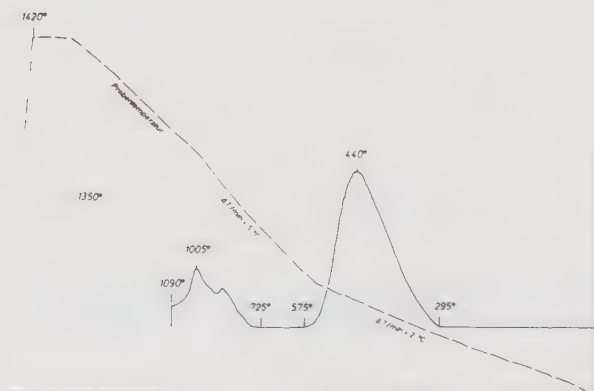


Bild 24: Reduktion der ISO-Probe III mittels Wasserstoff

Der Versuch mit reinem Fayalit (Bild 25) bestätigte diese Ergebnisse und auch die Vermutung, daß es bei den gewählten Versuchsbedingungen in der Thermoanalytischen Anlage möglich ist, den in diesem Doppeloxid an Eisen gebundenen Sauerstoff selektiv zu erfassen, ohne daß der an Silicium gebundene Sauerstoff mitreagiert.

Für ein späteres Routineverfahren wäre anzustreben, daß nicht unter Hochheizen, sondern verhältnismäßig kurzzeitig bei konstanter Temperatur gearbeitet wird.

Insgesamt sind die Voraussetzungen für eine solche Methode als günstig anzusehen. Es sind jedoch noch umfangreiche Details zu erarbeiten.

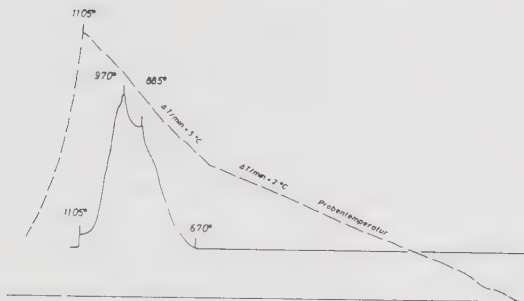


Bild 25: Reduktion von Fayalit mittels Wasserstoff

7. Diskussion der Ergebnisse

In Tabelle 37 sind für die drei Puroferproben die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate zusammengefaßt.

Tabelle 37: Ergebnisse der Purofer-Eisenschwammproben, Angaben in %

Analyse	Zahl d. Bestimmungen	Feijao	Mutuca	Malm-berget-Briketts
Fe _{ges.}	20	93,60	94,41	90,92
Fe _{met.} photom.	20	86,90	88,31	83,54
Fe _{met.} FeCl ₃	15	86,67	88,37	83,49
Fe _{met.} ISO	20	86,88	88,09	83,16
Fe(II)	20	4,27	4,16	5,86
Fe(III) (Diff. zu Fe _{ges.})	(20)	2,45	2,18	1,89
O _{Fe(II)} + O _{Fe(III)}	(20)	2,27	2,13	2,69
O _{Fe} = O _{ges.} - (O _{Fremdoxid} + O _{H₂O})	(5)	2,33	2,12	2,44
O _{Fe} gasanalytisch	(4)	2,40	2,04	2,16
Komponentensumme		99,83	99,87	99,89

Aus den Werten für zwei- und dreiwertiges Eisen (letzteres als Differenz zum Gesamt- oder auch zum Oxideisen ermittelt) wurde der an Eisen gebundene Sauerstoff berechnet. Ferner ist der über die Sauerstoffdifferenzmethode berechnete Wert des an Eisen gebundenen Sauerstoffs $[O_{\text{ges.}} - O_{(\text{Fremdoxid} + \text{H}_2\text{O})}]$ sowie der nach der H_2 -Reduktionsmethode erzielte Wert angegeben. Liegt der für O_{Fe} aus $O_{\text{Fe(II)}} + O_{\text{Fe(III)}}$ erhaltene Wert höher als derjenige nach der Sauerstoffdifferenzmethode, deutet dies auf einen Minderbefund der naßchemischen Methode für metallisches Eisen hin; liegt der Wert $O_{\text{Fe(II)}} + O_{\text{Fe(III)}}$ niedriger, so ist der Wert für metallisches Eisen zu hoch. Schließlich sind aus den Tabellen 6, 8, 11 und 12 die Komponentensummen (Elemente außer Sauerstoff, jedoch einschließlich der Wertigkeitsstufen des Eisens, umgerechnet auf Oxide) aufgeführt.

Wird die Komponentensumme von 100 % erheblich unterschritten, so läßt dies auf eine Auflösung von oxidischem Eisen und einem Ueberbefund an metallischem Eisen schließen. Weniger wahrscheinlich ist die Anwesenheit von Adsorptivsauerstoff, der ebenfalls die Differenz erklären könnte.

Bei den Proben Feijao und Mutuca stimmen die drei naßchemischen Methoden für metallisches Eisen gut überein. Die Fe(II)-Werte (Rückstand ISO) und die Fe(III)-Werte $[Fe_{\text{ges.}} - Fe_{\text{met./ISO}} - Fe(II)]$ führen zu Werten für den an Eisen gebundenen Sauerstoff, die sich von den Ergebnissen der Sauerstoffdifferenzmethode kaum unterscheiden. Dies stellt eine sehr gute Absicherung dar. Bei den Malmerget-Briketts liegt wahrscheinlich der Wert für metallisches Eisen nach ISO etwas zu niedrig (etwa um 0,35 %) und dementsprechend der Wert $O_{\text{Fe(II)}} + O_{\text{Fe(III)}}$ etwas zu hoch. Die Uebereinstimmung ist jedoch auch hier zufriedenstellend.

Die Komponentensumme liegt bei den drei Proben zwischen 99,8 - 99,9 % und bedeutet eine zusätzliche Absicherung.

Die Werte der Wasserstoffreduktionsmethode liegen bei den Proben Feijao und Mutuca nur geringfügig niedriger als die entsprechenden Werte $[O_{Fe(II)} + O_{Fe(III)}]$.

Bei den Malmberget-Briketts liegt dagegen die Wasserstoffreduktionsmethode um 0,5 % O_{Fe} zu niedrig. Möglicherweise hängt dies mit einem gewissen Gehalt an Carbonatsauerstoff zusammen. Es ist noch zu klären, ob dieser Sauerstoff voll erfaßt wird oder welche Maßnahmen evtl. hierzu notwendig wären. Eine Weiterentwicklung des Verfahrens steht noch aus.

Deshalb konnten auch keine völlig gesicherten Werte an weiteren Substanzen erzielt werden. Von Bedeutung ist allerdings die Untersuchung der Probe ISO III (mit 8,5 % SiO_2). Hierbei konnte gezeigt werden, daß auch bei Vorliegen von Fayalit der an Eisen gebundene Sauerstoff ohne nennenswerte Ueberlagerung durch den an Silicium gebundenen Sauerstoff quantitativ erfaßt werden kann.

Die Tabelle 38 enthält entsprechende Ergebnisse an weiteren Proben, allerdings ohne die Wasserstoffreduktionsmethode. Bei diesen Proben ist das Verhalten weniger einheitlich. Zum Teil handelt es sich um kritisches Material, bei dem die Eisen(III)-chlorid-Lösung meist wesentlich stärker angreift als Brom-Methanol. Grundsätzlich ist noch zu beachten, daß sich bei Proben mit niedrigem Metallisierungsgrad die Streuung der Gesamtsauerstoffbestimmung viel stärker auswirkt. Die Sauerstoffdifferenzmethode ist in diesen Fällen weniger genau.

Tabelle 38: Zusammenstellung von fünf Eisenschwammproben anderer Herkunft, FeO-I und FeO-getempert, Angaben in %

Analyse	Zahl d. Bestimmungen	ISO I	ISO II	ISO III	VDEh I	Lurgi I	FeO-I	FeO-getempert
Fe _{ges.}	5	75,81	91,30	85,68	91,06	73,10	74,90	74,98
Fe _{met.} ISO	5	18,75	71,90	73,98	83,42	38,42	0,20	3,40
Fe _{met.} photom.	5	19,08	71,88	73,88	83,39	38,38	0,20	3,00
Fe _{met.} FeCl ₃	5	18,56	81,90	74,23	82,90	39,88	0,20	5,60
Fe(II)	5	39,74	2,36	9,56	5,95	26,43	64,18	46,83
Fe(III) (Diff. zu Fe _{ges.})	(5)	17,51	7,04	1,89	2,21	6,79	10,52	22,55
O _{Fe(II)} + O _{Fe(III)}	(5)	18,91	3,70	3,55	2,65	10,49	22,91	23,11
O _{Fe} = O _{ges.} - (O _{Fremdoxid} + O _{H₂O})	(6)	18,95	3,63	3,87	3,15	11,82	23,22	23,55
Komponentensumme	(6)	100,10	99,79	99,56	99,25	99,18	100,04	100,06

In dieser Tabelle wurde Fe(II) aus dem Eisen(III)-chlorid-Rückstand und Fe(III) gemäß $Fe_{\text{ges.}} - Fe_{\text{met.}} (FeCl_3) - Fe(II) (FeCl_3\text{-Rückstand})$ berechnet, da bei diesen Proben der Eisen(III)-chlorid-Methode die höhere Sicherheit zukommt.

Bei der Probe ISO I und auch noch bei Probe ISO III stimmen die Werte in ausreichendem Maße überein. Dies gilt ferner für die aus Vergleichsgründen aufgeführte Probe FeO-1. Bei Probe VDEh 1 liegt dagegen ein deutlich höherer O_{Fe} -Wert nach der Sauerstoffdifferenzmethode vor. Gleichzeitig ist die Komponentensumme erniedrigt. Dies könnte darauf hinweisen, daß sowohl das Brom-Methanol- als auch das Eisen(III)-chlorid-Verfahren etwas oxidisches Eisen lösen. Zwar zeigen das Sauerstoffdifferenzverfahren und das Verfahren der Komponentensummen eine relativ hohe Fehlerstreuung. Diese wird aber durch die sechsfache Messung jeder benötigten Teilgröße wesentlich eingeengt. Insgesamt zeigt die Probe VDEh 1 kritisches und nicht voll geklärtes Verhalten.

Die Probe Lurgi 1 enthält über 2 % Zn und 1,6 % Mn. Mit der Brom-Methanol- und der Eisen(III)-chlorid-Methode lösten sich allerdings nur 0,25 % Zink und fast kein Mangan. Der Mehrbefund des Eisen(III)-chlorid-Verfahrens von 1,5 % metallischem Eisen kann daher nur untergeordnet auf die reduktionsspezifische Wirkung der Methode zurückzuführen sein. Die Sauerstoffdifferenzmethode und die niedrige Komponentensumme weisen bei dieser Probe auf eine erhebliche Auflösung von oxidischem Eisen hin. Wahrscheinlich hat auch schon das Brom-Methanol-Verfahren hier zu einer Auflösung von Eisenoxid geführt. Die Proben VDEh 1 und Lurgi 1 sind deshalb ebenfalls als kritisches Material zu betrachten.

Typische Beispiele für kritische Substanzen sind die ISO-Probe II und die Probe FeO-getempert. Die ISO-Probe II, bei der es sich wahrscheinlich um länger gelagertes

Material handelt, zeigt einen extrem hohen Unterschied zwischen dem Eisen(III)-chlorid-Verfahren und dem Brom-Methanol-Verfahren. Diese ISO-Probe ist verhältnismäßig grobkörnig und nur begrenzt homogen. Dies führt vor allem beim Brom-Methanol-Verfahren zu einer erhöhten Standardabweichung. Der grundsätzliche Befund, nämlich die Erzielung wesentlich höherer $\text{Fe}_{\text{met.}}$ -Werte mittels Eisen(III)-chlorid-Lösung, ist aber trotzdem eindeutig (s. Tabelle 32). Leider stand nicht genügend Material zur Verfügung, um nach einer Nachmahlung ergänzende Untersuchungen durchführen zu können.

Bei dieser Probe bewirkt beim Brom-Methanol-Verfahren längere Einwirkungszeit und wahrscheinlich auch intensiveres Rühren bzw. Verwendung längerer Rührstäbchen eine beträchtliche Erhöhung der Werte für metallisches Eisen. Außerdem führt hier die Anwendung siedender Brom-Methanol-Lösung zu sehr viel höheren Werten. Nach 60 min Behandlung in siedender Brom-Methanol-Lösung ergab sich ein Gehalt von 90 % metallischem Eisen. Heiße Brom-Methanol-Lösung greift also insbesondere bei kritischem Material oxidisches Eisen in erheblichem Umfang an. Daß heißes Brom-Methanol auch schon bei normalem Material Oxide angreift, zeigt ein Versuch mit der nicht getemperten Wüstit-Probe: Nach 60 min ergab sich ein Gehalt von 2,5 % metallischem Eisen gegenüber 0,2 % metallischem Eisen bei kalter Behandlung während 10 oder 60 min.

KRAFT und FISCHER ⁸⁸⁾ fanden volle Resistenz von FeO gegen siedende Brom-Methanol-Lösung während 60 min. Möglicherweise hängt dies mit der Verwendung von geglühtem Eisen(II)-oxalat als Testpräparat zusammen; dieses Präparat verhält sich anders als die in dieser Arbeit verwendete Probe FeO-1 und dürfte mit dem in Eisenschwamm enthaltenen Eisen(II)-oxid nur bedingt vergleichbar sein.

Zur Probe ISO II sind noch weitere Resultate interessant. Die Röntgenbeugungsanalyse des Eisen(III)-chlorid-Rückstandes zeigt noch etwa α -Eisen. Wahrscheinlich ist das metallische Eisen in sehr wirksamer Weise von oxidischem Eisen umhüllt. Die Sauerstoffdifferenzmethode bestätigt den Wert für metallisches Eisen nach dem Eisen(III)-chlorid-Verfahren. Es können also nur kleine Mengen metallisches Eisen in Eisen(III)-chlorid ungelöst geblieben sein.

Bei der getemperten Wüstitprobe führt die Sauerstoffdifferenzmethode zu einem verhältnismäßig hohen Sauerstoffwert. Daraus ist zu schließen, daß das Eisen(III)-chlorid-Verfahren in diesem Fall etwas Eisenoxid löst, während Brom-Methanol das metallische Eisen nicht vollständig löst. Das wenig definierte Verhalten des kritischen Materials (kritisch z. B. infolge FeO-Zerfalls beim Abkühlen oder Veränderungen beim Lagern) dürfte damit zusammenhängen, daß oft keine klaren Phasengrenzen zwischen metallischem Eisen und Wüstit vorliegen oder das metallische Eisen durch Fe_3O_4 umhüllt ist. Dadurch stößt eine naßchemische selektive Lösemethode zwangsläufig an ihre Grenzen und kann nur mit Einschränkungen angewandt werden.

In der Mehrzahl der praktisch wichtigen Fälle, wie z. B. bei den Purofer-Proben, handelt es sich um unkritisches Material. Hierfür eignen sich sowohl die Brom-Methanol-Methode als auch die Eisen(III)-chlorid-Methode. Beim Eisen(III)-chlorid-Verfahren ist allerdings die reduktionsspezifische Wirkung und der Sonderaufwand bei einer anschließenden Bestimmung des zweiwertigen Eisens zu beachten. Für kritische Substanzen ohne metallisches Mangan usw. sollte man behelfsweise die Eisen(III)-chlorid-Methode anwenden.

Auf längere Sicht erscheint vom analytischen Standpunkt aus die Erfassung des an Eisen gebundenen Sauerstoffs

z. B. durch eine Heiextraktionsmethode die grundsätzlich bessere Charakterisierungsmglichkeit. Aber auch aus metallurgischer Sicht ist der an Eisen gebundene Sauerstoff die eindeutige Größe. Der Metallisierungsgrad kann infolge des FeO-Zerfalls (in Fe_3O_4 und Fe) von der Abkühlungsgeschwindigkeit des Eisenschwamms abhängen. Der Gehalt des an Eisen gebundenen Sauerstoffs ändert sich bei der Abkühlung nicht. Außerdem ist allein dieser Gehalt maßgebend für die bei der Stahlherstellung noch aufzuwendende Reduktionsenergie.

Wie schon gezeigt, kommt die Sauerstoffdifferenzmethode zumindest nach dem jetzigen Stand nur für Sonderuntersuchungen in Frage. Sehr wahrscheinlich ist die Wasserstoffreduktionsmethode das Verfahren der Wahl. Im Rahmen dieser Arbeit konnten hierzu allerdings nur Grundlagen ermittelt werden.

8. Zusammenfassung

Zum Stand und zur Verbesserung der Analytik von Eisenschwamm wurden folgende Ergebnisse erzielt.

1. Die zur Bestimmung des metallischen Eisens bisher vorwiegend eingesetzten selektiven Lösemethoden, nämlich das eisenspezifische Brom-Methanol-Verfahren und das reduktionsspezifische Eisen(III)-chlorid-Verfahren, wurden mit Hilfe definierter Substanzen überprüft. Es wurde bestätigt, daß normale Eisenoxide nicht reagieren, während Metall und dem Metall zuzurechnendes Eisencarbid in Lösung gehen.
2. Zur vollständigen Beschreibung des Reduktionszustandes von Eisenschwamm muß neben dem Gehalt an metallischem Eisen und an Gesamteisen auch der Gehalt an zweiwertigem Eisen bestimmt werden. Dies ist im Rahmen der Brom-Methanol-Methode gut möglich, erfordert aber bei der Eisen(III)-chlorid-Methode jetzt noch Sonderaufwand.
3. Die Brom-Methanol-Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit durch Anwendung der Photometrie anstelle der titrimetrischen Endbestimmung wesentlich vereinfacht und rationalisiert, da das Abrauchen entfällt. Der Zeitaufwand verringert sich von 200 auf 40 min und liegt damit niedriger als beim Eisen(III)-chlorid-Verfahren. Die Standardabweichung liegt auch nach dieser Änderung bei weniger als 0,2 % Eisen und stimmt mit der des Eisen(III)-chlorid-Verfahrens überein.
4. Beide Verfahren liefern bei der Mehrzahl der Proben

übereinstimmende Werte (unkritische Substanzen). In der vorliegenden Arbeit wird in diesem Fall von unkritischen Substanzen gesprochen. Die Proben, bei denen das Brom-Methanol-Verfahren, das Eisen(III)-chlorid-Verfahren und eventuell auch die Sauerstoffdifferenzmethode zu deutlich unterschiedlichen Werten führen, werden als kritische Proben bezeichnet. Bei diesen kritischen Proben handelt es sich offensichtlich um beim Lagern nachoxidiertes oder beim Abkühlen durch FeO-Zerfall in spezieller Weise verändertes Material. Das Eisen(III)-chlorid-Verfahren kann zu erheblich höheren Werten führen (z. B. statt 72 % $\text{Fe}_{\text{met.}}$ etwa 80 % $\text{Fe}_{\text{met.}}$).

5. Bei unkritischem Material wirken sich verlängerte Einwirkungszeit des Brom-Methanols und intensiveres Rühren nicht aus. Bei kritischem Material ist dies von deutlichem Einfluß; in der Regel werden jedoch auch auf diese Weise die Werte des Eisen(III)-chlorid-Verfahrens nicht erreicht.
6. Siedende Brom-Methanol-Lösung löst zweiwertiges Eisen und kann bei kritischem Material zu Werten für das metallische Eisen führen, die wesentlich über denen des Eisen(III)-chlorid-Verfahrens liegen. Diese Arbeitsweise erscheint deshalb ungeeignet.
7. Eine besonders beweiskräftige Ueberprüfung der beiden selektiven Löseverfahren wurde mit Hilfe der Gesamtsauerstoffbestimmung und der anschließenden Bildung einer Sauerstoffbilanz vorgenommen. Leider ist eine direkte Anwendung dieser Arbeitsweise für Routinebestimmungen viel zu aufwendig. Unkritische Substanzen ergaben eine gute Uebereinstimmung, bei kritischen

Substanzen zeigte sich jedoch, daß weder das Brom-Methanol-, noch das Eisen(III)-chlorid-Verfahren wirklich sichere Werte ergab. Als Behelfsmethode für kritische Substanzen ist das Eisen(III)-chlorid-Verfahren vorzuziehen.

8. In diesem Zusammenhang wurde eine wüstitreiche Probe getempert, wobei der Gehalt an metallischem Eisen von 0 auf etwa 4 % anstieg. In dieser Probe ergab Brom-Methanol 3 - 3,4 % $\text{Fe}_{\text{met.}}$, Eisen(III)-chlorid 5,6 % $\text{Fe}_{\text{met.}}$ und die Sauerstoffdifferenzmethode 4 - 5 % $\text{Fe}_{\text{met.}}$.
9. Die direkte quantitative Bestimmung der einzelnen Eisenverbindungen durch Magnetwägung, MÖSSBAUER-Effekt oder Röntgenbeugungsanalyse ist nach dem jetzigen Stand bzw. mit den zur Verfügung stehenden Mitteln mit erforderlicher Genauigkeit nicht möglich.
10. Der Reduktionszustand von Eisenschwamm läßt sich durch den Gehalt des an Eisen gebundenen Sauerstoffs in besonders einfacher Weise kennzeichnen; dieser Gehalt ist einerseits unabhängig von den Abkühlungsbedingungen, andererseits ist er weitgehend für die bei der Weiterbearbeitung aufzuwendende Reduktionsenthalpie maßgebend. Die nähere Bindungsform (Wüstit, Hämatit usw.) ist nur von untergeordneter Bedeutung.
11. Versuche zur gasanalytischen Bestimmung (Infrarotabsorption) des an Eisen gebundenen Sauerstoffs durch Reduktion mit Kohlenstoff (Ruß) in einer Thermoanalytischen Anlage führten nicht zum Erfolg.

12. Dagegen gelang es, einen entsprechenden Methoden-vorschlag für die Reduktion mit Wasserstoff weiter-zuentwickeln. An zwei Purofer-Proben konnten sehr gute Werte erzielt werden. Ferner wurde geklärt, daß eine Reduktion des oxidischen Siliciums auch bei Vorliegen von Fayalit vermieden werden kann. Es wird nach den Ergebnissen dieser Arbeit, in der alle z. Z. angewandten und neue Verfahren kritisch überprüft wurden, notwendig sein, diese Methode als Standard- und damit Routine-Verfahren für die Analytik der Eisen- und Stahlindustrie auszuarbeiten. Die Grundlagen wurden in der vorliegenden Arbeit geschaffen.

9. Literaturverzeichnis

- 1) Lücke, F., H. Serbent und G. Meyer
Stahl u. Eisen 82 (1962) 18 S. 1222-1232
- 2) Verfahren der Direktreduktion
Europäische Gemeinschaft für Kohle u. Stahl 1960
- 3) Celeda, J. und R. Quintero
Revue de metallurgie 72 (1975) 11 S. 833-848
- 4) Pantke, H. D.
Revue de metallurgie 72 (1975) 11 S. 811-831
- 5) Maschanke, W. und G. Post
Revue de metallurgie 72 (1975) 11 S. 781-794
- 6) Bogdandy, L. v. und H. J. Engell
Die Reduktion der Eisenerze, Düsseldorf/Berlin:
Verl. Stahleisen/Springer 1967 s. bes. S. 277-282
- 7) Pantke, H. D. und J. T. Wasmuth
Stahl u. Eisen 86 (1960) 17 S. 1078-1083
- 8) Pantke, H. D. und Chr. Queens
Stahl u. Eisen 94 (1974) 23 S. 1114-1120
- 9) Pantke, H. D. und U. Pohl
Stahl u. Eisen 93 (1973) S. 184-193
- 10) Queens, Chr.
Verhalten von Phosphor beim Einschmelzen von Eisen-
schwamm, Berlin, TU, Dr. Ing. Diss. 1974

- 11) Darken, L. S. und R. W. Gurry
Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill
publishing Company L.T.D. New York, London,
Toronto, s. bes. S. 351
- 12) Cotton Willkinson
Anorganische Chemie: Verl. Chem. (1968) s. bes.
S. 497
- 13) Koch, W.
Metallkundliche Analyse: Verl. Stahleisen
Düsseldorf (1965) s. bes. S. 225
- 14) ISO/TC 102/SC 2 (Deutschland-19) 393, D (1975)
- 15) Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium Bd. 5
Düsseldorf: Verl. Stahleisen (1971) C 3.I-1-5
- 16) Trenkler, H.
Skriptum der Vorlesung: "Eisenhüttenkunde I"
- 17) Neuberger, A., E. Schöffmann und W. Herkenhoff
Arch. Eisenhüttenwes. 29 (1958) 9 S. 547-552
- 18) Büchel, E., H. Bosch, H. Grygiel und K. H. Lohau
Arch. Eisenhüttenwes. 45 (1974) S. 699-704
- 19) Koch, W., W. Dobner und W. Becker
Arch. Eisenhüttenwes. 45 (1974) 3 S. 147-154
- 20) Koch, W., E. Büchel, H. Lemm und P. Hospital
Arch. Eisenhüttenwes. 44 (1973) 8 S. 629-633
- 21) Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium Bd. 1
Düsseldorf: Verl. Stahleisen (1939) S. 142-143

- 22) Abresch, G. und R. Dawis
Arch. Eisenhüttenwes. 25 (1954) 9/10 S. 409-412
- 23) Keller, K. und K. H. Sauer
Arch. Eisenhüttenwes. 38 (1967) 6 S. 429-433
- 24) Koch, W. und H. Sundermann
Arch. Eisenhüttenwes. 28 (1957) 9 S. 557-566
- 25) Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium Bd. 1
Düsseldorf (1960) S. 5-6
- 26) Koch, W. und H. Lemm
Z. analyt. Chem. 215 (1966) 5 S. 383-387
- 27) Machu, W.
Oberflächenvorbehandlung von Eisen und Nichteisen-
metallen: Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig
(1957) Kop. XII
- 28) Koch, W. und H. Sundermann
Arch. Eisenhüttenwes. 29 (1958) 4 S. 219-224
- 29) Petzold, F.
Arch. Eisenhüttenwes. 12 (1938) 5 S. 240-242
- 30) Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium Bd. 5
Düsseldorf: Verl. Stahleisen (1971) S. C 4.1-1-3
- 31) Aubry, J. und F. Marion
Bull Soc. Chim. M. 7 (1957)
- 32) Hancart, J.
Report Centre National de Recherches Métallurgiques
(CNRM) 1965 Lüttich s. bes. S. 235

- 33) Merck, E.
Z. analyt. Chem. 41 (1902) S. 710-711
- 34) Petzold, F.
Arch. Eisenhüttenwes. 12 (1938) 5 S. 239-240
- 35) Ulrich, H. und V. Vogel
Arch. Eisenhüttenwes. 20 (1949) 9/10 S. 288
- 36) Petzold, F.
Arch. Eisenhüttenwes. 12 (1938) 5 S. 238
- 37) Ulrich, H. und V. Vogel
Arch. Eisenhüttenwes. 20 (1949) 9/10 S. 288
- 38) Bohnstedt, U.
Z. analyt. Chem. 199 (1964) S. 109-117
- 39) Beeghly, H. F.
Analyt. Chem. Vol 21 (1949) 12 S. 1513-1519
- 40) Rabald, E.
Werkstoffkorrosion (1961) 12 S. 695-698
- 41) Christensen, A.
Z. analyt. Chem. 44 (1905) S. 535-540
- 42) Mattner, H.
Thyssen Niederrhein Oberhausen, pers. Mitteilung
- 43) ISO/TC 102/SC 2 (Schweden-8) 283 (1972)
- 44) Mahla, E. M. und N. A. Nielson
Trans. Amer. Soc. Metals 43 (1951) S. 290-314

- 45) Bohnstedt, U.
Z. analyt. Chem. 199 (1964) S. 109-117
- 46) Beeghly, H. F.
Analyt. Chem. Vol 21 (1949) 12 S. 1513-1519
- 47) Bohnstedt, U.
Z. anal.t. Chem. 199 (1964) S. 109-117
- 48) ISO/TC 102/SC 2 (Deutschland-19) 393 D (1975)
- 49) Weiss, W. D. und R. Kohlhaas
Z. angew. Phys. 22 (1967) S. 476-481
- 50) Matieu, K.
Arch. Eisenhüttenwes. 14 (1943) 10 S. 415-423
- 51) Lange, H., R. Kohlhaas und S. Müller
Arch. Eisenhüttenwes. 31 (1963) 7 s. bes. S. 555
- 52) Lange, H., R. Kohlhaas und S. Müller
Arch. Eisenhüttenwes. 31 (1963) 7 S. 555-560
- 53) Geissler, K. K., K. Heyner und W. Rocker
Arch. Eisenhüttenwes. 42 (1971) 1 S. 55-59
- 54) Koch, W.
Metallkundliche Analyse: Verl. Stahleisen Düsseldorf
(1965) S. 205
- 55) Ambs, H.
August Thyssen-Hütte Ruhrort, pers. Mitteilung

- 56) Neff, H.
Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstruktur-
analyse, Oldenburg, München (1962)
- 57) Kirschner, H.
Einführung in die Röntgenstrukturanalyse, Vieweg
Braunschweig (1974)
- 58) Fuchs, E.
Physik in unserer Zeit 7 (1976) S. 139-141
- 59) Sagel, K.
Tabelle zur Röntgen-Emissions- und Absorptions-
Analyse: Verl. Springer, Berlin, Göttingen, Heidel-
berg (1954)
- 60) Mößbauer, R. L.
Z. f. Physik (1958) 151 S. 124-143
- 61) Wegener, H.
Der Mößbauer-Effekt und seine Anwendung in Physik
und Chemie, Bibliographisches Institut, Mannheim,
1965
- 62) Herbert, H. und D. Arnold
Z. Chem. 9 (1969) 11 S. 410-420
- 63) Klein, J. W. und H. Faatz
G-I-T Fachz. Lab. 13 (1969) 6 S. 745-748
- 64) Goldanskii, V. I.
Angew. Chem. 79 (1967) 19 S. 846-858
- 65) Fluck, F., W. Keller und W. Neuwirth
Angew. Chem. 75 (1963) S. 461-472

- 66) Gütlich, P.
Chemie in unserer Zeit 4 (1970) S. 133-144
- 67) Keune, W. und A. Trautwein
Metall 25 (1971) S. 27-34
- 68) Gütlich, P.
Chemie in unserer Zeit 4 (1971) S. 131-141
- 69) Greenwood, N. N.
Angew. Chem. 83 (1971) 19 S. 746-755
- 70) Schultze, D.
Differentialthermoanalyse: Verl. Chem. (1969)
- 71) Lehnhauser, W.
Sprechsaal 106 23 (1973) S. 703-712
- 72) Beppler, E.
Beiträge zur Reduktion von Eisenoxiden und Kieselsäure mit Koks, Clausthal-Z. TU Dr. Ing. Diss. (1976)
- 73) Roberts-Austen, W. C.
Proc. Soc. (London) 49 (1891) S. 347-356
- 74) Mattner, H.
Thyssen Niederrhein, pers. Mitteilung
- 75) Bogdandy, L. V. und H. J. Engell
Die Reduktion der Eisenerze, Düsseldorf/Berlin: Verl. Stahleisen/Springer (1967) s. bes. S. 35

- 76) Schubert, H.
Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe,
Leipzig, VEB, Dt. Verl. für Grundstoffind.,
s. bes. S. 146-148
- 77) Lueger Lexikon der Technik: Band 5, Lexikon der
Hüttentechnik, Stuttgart, Dt. Verl.-Anst., 1963,
S. 598-599
- 78) Koch, W. und H. Sundermann
Arch. Eisenhüttenwes. 28 (1957) 9 S. 557-566
- 79) Merck Standards: Herausgeber E. Merck Darmstadt
(1971) S. 309
- 80) Hottori, T. und T. Kuroha
Jap. Analyst (1962) 11 S. 727-730
- 81) Umland, F.
Theorie und praktische Anwendung von Komplexbild-
nern: Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt
am Main (1971) S. 401-415
- 82) Vydra, F. und V. Marková
Z. analyt. Chem. 192 (1963) S. 347-350
- 83) Fries, J.
Spurenanalyse, Erprobte photometrische Methoden,
Herausgeber E. Merck Darmstadt
- 84) Umland, F.
Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildnern:
Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt am Main
(1971) S. 407

- 85) Koch, O. G. und G. A. Koch-Dedic
Handbuch der Spurenanalyse: Springer-Verlag Berlin,
Göttingen, Heidelberg, New York 1964
- 86) Honda, K.
Sci Repts. Tohoku Imp. Univ. Ser. IV 1915 S. 97
- 87) Beppler, E.
Beiträge zur Reduktion von Eisenoxiden und Kiesel-
säure mit Koks, Clausthal-Z. TU Dr. Ing. Diss. 1976
- 88) Brunet, H. und R. Priß
pers. Mitteilung
- 89) Kraft, G. und J. Fischer
Z. analyt. Chem. 197 (1963) S. 217-221

Anhang I

Brom-Methanol-Verfahren (Titration)

Bestimmung des metallischen Eisens in vorreduzierten Eisenerzen

ISO/TC 102/SC 2 (Deutschland-19) 393 D

1. Anwendungsbereich

Das nachstehend beschriebene Verfahren ermöglicht die Bestimmung metallischen Eisens in vorreduzierten Eisenerzen im Bereich von 30 % bis zu > 90 % Fe. Der Begriff "metallisches Eisen" schließt alle sauerstofffreien Formen des Eisens ein.

2. Prinzip des Verfahrens

Das metallische Eisen wird durch Behandlung mit Brom-Methanol-Lösung gelöst. Der unlösliche Rückstand wird durch Filtrieren abgetrennt. In einem aliquoten Teil des Filtrates wird nach Reduktion das Eisen durch Titrieren mit N/10 Kaliumdichromatlösung bestimmt.

Wenn andere metallische Elemente wie Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom und Vanadin vorliegen, werden diese auch gelöst, üben aber bei der Titration keinen Einfluß aus.

3. Reagenzien (PFA = analysenrein = p.a.)

- 3.1 Methanol (p.a.; Karl-Fischer-Reagenz-Qualität; max. 0,01 % H₂O)

3.2 Brom-Methanol-Lösung (5 % V/V)

Man löst 5 ml Brom (p.a.) in 95 ml wasserfreiem Methanol (p.a.; max. 0,01 % H₂O). Die Lösung soll frisch bereitet und sofort gebraucht werden.

3.3 Zinn(II)-chlorid-Lösung (10 % M/V)

100 g Zinn(II)-chlorid (SnCl₂ · H₂O; p.a.) werden nach und nach in kleinen Mengen in 200 ml Salzsäure (1,19) unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Nach Abkühlen wird mit Wasser auf 1 000 ml verdünnt, 2 g grob granuliertes Zinn zugegeben und die Lösung in einer braunen Flasche aufbewahrt.

3.4 Quecksilber(II)-chlorid-Lösung (5 % M/V)

Man löst 50 g Quecksilber(II)-chlorid (p.a.) in 800 ml heißem Wasser und verdünnt nach Abkühlen auf 1 000 ml.

3.5 Schwefel-Phosphorsäure-Mischung

Zu 600 ml Wasser werden vorsichtig 150 ml Schwefelsäure (p.a.; 1,84) und 150 ml Phosphorsäure (p.a.; 1,71) unter ständigem Rühren zugegeben. Dann wird abgekühlt und mit Wasser auf 1 000 ml verdünnt.

3.6 Natriumdiphenylaminsulfonat-Lösung

Man löst 0,2 g Natriumdiphenylaminsulfonat (p.a.) in 100 ml Wasser und bewahrt die Lösung in einer braunen Flasche auf.

3.7 Kaliumdichromat-Lösung (N/10)

4,904 g Kaliumdichromat (p.a.; getrocknet bis zur Gewichtskonstanz) werden in Wasser gelöst und auf 1 000 ml verdünnt.

3.8 Schwefelsäure (1 + 1)

3.9 Salzsäure (1,19); p.a.

3.10 Wasserstoffperoxid (30 %); p.a.

4. Geräte

4.1 Lösungskolben mit Rückflußkühler

4.2 Magnetrührer

4.3 Filtriergerät mit Glasfaserfiltern oder Plastik-Mikrofiltern ⁺) mit einer Porengröße von ungefähr 0,4 - 0,6 μm .

Bemerkung: Die Herstellung der Brom-Methanol-Lösung und alle Verfahrensabschnitte, in denen Brom auftritt, müssen in einem gut ziehenden Abzug durchgeführt werden.

5. Arbeitsweise

5.1 Abtrennung von metallischem Eisen

Man gibt 0,5 g ($\pm$ 0,0002 g) der lufttrockenen Probe ($<$ 0,125 mm) in einen trockenen 100 ml-Lösungskolben (z. B. Erlenmeyer), fügt 50 ml Brom-Methanol-Lösung hinzu und rührt nach Aufsetzen des Rückflußkühlers kontinuierlich 10 min lang bei einer Temperatur von 20 °C mit einem Magnetrührer ⁺⁺). Man filtriert sofort durch

⁺) z. B. PVC-Filter (Millipore: "Polyvic", 0,6 μm ; Sartorius: "SM 128", 0,45 μm), PVF-Filter (Gelman, Fluorcarbon Metrice VF6), Glasfaserfilter (Schleicher + Schüll: Nr. 6 oder 8)

⁺⁺) Metallisches Eisen kann auch durch Verwendung eines Ultraschall-Vibrationsgerätes, anstatt eines Magnetrührers, gelöst werden (Ultraschallausgang: 20 - 35 kHz, 120 - 200 W). In diesem Fall ist eine Lösungszeit von 5 min ausreichend.

ein Glasfaserfilter oder Plastik-Mikrofilter mit Absaugung und sammelt das Filtrat in einem 600 ml-Becher innerhalb eines de WITT'schen Absauggefäßes. Man wäscht das Filter mit Methanol (z. B. sechsmal mit 5 ml Portionen), bis die Waschflüssigkeit farblos (frei von Brom) abläuft, dann weiter dreimal mit Wasser zur Entfernung von Methanol.

Die in der lufttrockenen Probe vorhandene Feuchtigkeit wird in einer gesonderten Probeneinwaage bestimmt.

5.2 Bestimmung von metallischem Eisen

Nach Zugabe von 20 ml Schwefelsäure (1 + 1) zum Gesamtfiltrat wird die Lösung vorsichtig erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe auftreten. Man nimmt sie von der Heizplatte, gibt etwa 10 ml Wasserstoffperoxid zu der abgekühlten Lösung und dampft ein, bis sich weiße Dämpfe entwickeln (Bromide und Methanol müssen vollständig entfernt werden!). Nach sorgfältiger Kühlung gibt man etwa 200 ml Wasser zu und kocht, bis alle Salze zurückgelöst sind.

Dann werden 25 ml Salzsäure (1,19) zugegeben, und man erhitzt die Lösung zum Sieden und fügt tropfenweise unter Rühren Zinn(II)-chlorid-Lösung zu, bis die Lösung gerade farblos ist, dann noch 2 Tropfen im Ueberschuß. Nach Abspülen der Becherwandung und schnellem Kühlen verdünnt man mit Wasser auf etwa 300 ml und setzt 15 ml Quecksilber(II)-chlorid-Lösung zu. Man wartet 2 min bis zum Auftreten einer leichten Trübung, gibt 25 ml Schwefel-Phosphorsäure-Mischung und 1,0 ml Natriumdiphenylamin-sulfonatlösung hinzu und titriert mit N/10 Kaliumdichromatlösung, bis 1 Tropfen einen Farbumschlag von Grün nach Purpur bewirkt.

Der Blindwert wird auf die gleiche Weise unter Verwendung aller Reagenzien bestimmt und von dem titrierten Wert abgezogen.

6. Berechnung

$$\text{Metallisches Eisen als Fe } [\%] = \frac{(M - M_0) \cdot 0,5585 \cdot 100}{E \cdot (100 - A)}$$

M = Volumenverbrauch an N/10 Kaliumdichromatlösung
in ml für die Analysenprobe

M₀ = Volumenverbrauch an N/10 Kaliumdichromatlösung
in ml für die Bestimmung des Blindwertes

E = Masse der lufttrockenen Probe in g

A = Feuchtigkeitsgehalt der lufttrockenen Analysen-
probe in Massenprozent

Anhang II

Brom-Methanol-Phenanthrolin-Verfahren (Manuelle Photometrie)

August Thyssen-Hütte AG, 8.9.1975, ergänzt am 5.12.1975

1. Anwendungsbereich

Vorreduzierte Eisenerze (30 - >90 % Fe), Schlacken auch mit niedrigeren Gehalten; erfaßt wird nicht an Sauerstoff gebundenes Eisen.

2. Grundlage

Gemäß ISO/TC 102/SC 2 (Deutschland-19) 393 D wird das metallische Eisen in Brom-Methanol-Lösung gelöst. Nach dem Filtrieren wird das Brom durch eine ammoniakhaltige Lösung gebunden und anschließend das Eisen mit 1,10-Phenanthroliniumchlorid photometrisch bestimmt.

3. Reagenzien

3.1 Brom-Methanol-Lösung (5 % V/V)

Man löst 2,5 ml Brom (p.a.) in 47,5 ml wasserfreiem Methanol (p.a.; max. 0,01 % H₂O). Die Lösung soll frisch bereitet und sofort gebraucht werden.

3.2 Ammoniak-Komplexon-Lösung

13 ml Ammoniak (p.a.; D = 0,91) werden mit 9 g Äthylen-dinitrilotetraessigsäure Diantriumsals (Dihydrat; p.a.) und 40 ml Wasser gemischt.

3.3 Ascorbinsäure-Lösung

200 g Ascorbinsäure (p.a.) werden mit Wasser zu 1 l gelöst. Diese Lösung muß täglich frisch bereitet werden.

3.4 Mischreagenz-Lösung

500 g Ammoniumacetat (p.a.) und 10 g 1,10-Phenanthroliniumchlorid werden mit Wasser zu 1 l gelöst.

3.5 Reineisen

Eisendraht (specpur; 99,99 % Fe; Johnson Matthey) oder ein entsprechend definiertes Material.

4. Geräte

4.1 Magnetrührer

4.2 Filtriergerät (WITT'scher Topf) mit Porzellanfilterröhren ⁺) nach Krauss (Haldenwanger)

4.3 Photometer

5. Durchführung

0,25 g Probegut werden in einem bedeckten 100 ml Becherglas mit 25 ml Brom-Methanol-Lösung während 10 min bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren gelöst. Man filtriert sofort durch eine Porzellanfilterröhre in ein im WITT'schen Topf befindliches 600 ml-Becherglas, wobei man zum Ueberspülen 50 ml Methanol benutzt. Man wäscht mit Methanol, bis die Waschflüssigkeit farblos abläuft (6 Portionen zu je 5 ml). Soll im Rückstand Eisen(II) bestimmt werden, wird mit Wasser zur Entfernung des Methanols nachgewaschen.

⁺) Aufgrund der ISO-Erfahrung können auch Glasfaserfilter oder Membran- bzw. Plastik-Mikrofilter mit einer Porengröße von ungefähr 0,4 - 0,6 µm benutzt werden.

Das Filtrat wird mit Wasser auf etwa 300 ml verdünnt und unter Rühren vorsichtig mit 25 ml Ammoniak-Komplexon-Lösung versetzt. Die erhaltene klare Lösung wird im Meßkolben auf 500 ml verdünnt.

6. Photometrische Bestimmung

5 ml dieser Lösung werden im 250 ml-Meßkolben mit 10 ml Ascorbinsäure-Lösung gemischt. Nach 10 min setzt man 10 ml Mischreagenz-Lösung zu und füllt bis zur Marke auf. Nach weiteren 10 min wird mit Filter Hg 546 nm in einer 1 cm-Küvette die photometrische Bestimmung durchgeführt, und zwar gegen die eisenfreie Blindlösung, die parallel zur Probenlösung mit den gleichen Mengen der Reagenzien erstellt wurde.

7. Auswertung

Der Extinktionsverlauf in Abhängigkeit von der Konzentration kann von der Linearität abweichen; deshalb wird der Eisengehalt der Probe durch Faktorermittlung mit Hilfe von Eichproben (entsprechende Reineiseneinwaagen, deren Gehalte in der Nähe der zu messenden Proben liegen), berechnet:

$$F = \frac{G_{\text{Test}} \cdot 100}{250 \cdot E_{\text{Test}}}$$

$$\% \text{ Fe} = F \cdot E$$

$$F = \text{Auswertefaktor in } \% \text{ Fe/Extinktion}$$

$$G_{\text{Test}} = \text{Einwaage Eisendraht (Eisendraht specpur = 100 \% Fe) in mg}$$

$$E_{\text{Test}} = \text{Extinktion der Eisendraht enthaltenen Lösung}$$

$$E = \text{Extinktion der Probenlösung}$$

Anhang III

Brom-Methanol-Phenanthrolin-Verfahren (Automatische Photometrie)

August Thyssen-Hütte AG

Anwendungsbereich und Grundlagen

(s. entsprechende Vorschrift "Manuelle Photometrie")

1. Reagenzien

1.1 Brom-Methanol-Lösung (s. Anhang II)

1.2 Ammoniak-Komplexon-Lösung

180 g Aethylendinitrilotetraessigsäure Dinatriumsalz (Dihydrat; p.a.) werden in 260 ml Ammoniak (p.a.; D = 0,91) gelöst und mit Wasser auf 1 l verdünnt.

1.3 Ascorbinsäure-Lösung

50 g Ascorbinsäure (p.a.) werden mit Wasser zu 1 l gelöst. Diese Lösung muß täglich frisch bereitet werden.

1.4 Ammoniumacetat-Lösung

50 g Ammoniumacetat (p.a.) werden mit Wasser zu 1 l gelöst.

1.5 1,10-Phenanthrolin-Lösung

1 g 1,10-Phenanthroliniumchlorid wird mit Wasser zu 1 l gelöst.

1.6 Reineisen

Eisendraht (specpur; 99,99 % Fe; Johnson Matthey) oder ein entsprechend definiertes Material.

2. Geräte

2.1 s. Anhang II

2.2 s. Anhang II

2.3 Braun-Systematik-Anlagen mit Eppendorf-Photometer

3. Durchführung

0,5 g Probegut werden in einem bedeckten 250 ml-Becherglas mit 50 ml Brom-Methanol-Lösung während 10 min bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren gelöst.

Man filtriert sofort durch eine Porzellanfiltrerröhre in ein im WITT'schen Topf befindliches 600 ml-Becherglas, wobei man zum Ueberspülen Methanol in kleinen Portionen benutzt. Es wird solange gespült, bis die Waschflüssigkeit farblos abläuft. Anschließend wird das Filter noch fünfmal mit je 5 ml Methanol gewaschen. Soll im Rückstand Eisen(II) bestimmt werden, wird mit Wasser zur Entfernung des Methanols nachgewaschen.

Das Filtrat wird mit Wasser auf 300 ml verdünnt und unter Rühren vorsichtig mit 50 ml Ammoniak-Komplexon-Lösung versetzt. Die erhaltene klare Lösung wird im Meßkolben auf 1 l verdünnt.

4. Photometrische Bestimmung

Einen aliquoten Teil dieser Lösung gibt man in ein kleines Probengefäß aus Kunststoff (1,5 ml Inhalt) und setzt dieses -

zusammen mit anderen Proben- und Eichlösungen - in den Probenvorlageteller ein. Der Pipettierautomat entnimmt 0,1 ml dieser Lösung und überspült unter gleichzeitigem Zusatz von 1 ml Ascorbinsäure in ein leeres Reaktionsgefäß des zweiten Tellers.

Nach 6 min werden automatisch unter Rühren je 1,8 ml Ammoniumacetat und 1,10-Phenanthrolin zugesetzt. Die photometrischen Messungen erfolgen in einer 1 cm-Küvette mittels Hg-Lampe 546 nm.

5. Auswertung

s. Anhang II

Anhang IV

Eisen(III)-chlorid-Verfahren

ISO/TC 102/SC 2 (Schweden-8) 283 E

1. Reagenzien

1.1 Destilliertes, sauerstofffreies Wasser

Nach der Destillation wird das Wasser unter CO_2 -Atmosphäre aufbewahrt. (Der Ausdruck "Wasser" bedeutet in allen Fällen dieses Wasser.)

1.2 Eisen(III)-chlorid-Lösung

250 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ p.a. in einem 1 l-Meßkolben auflösen und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

1.3 Schwefel-Phosphorsäure-Mischung

Zu 600 ml Wasser werden vorsichtig 150 ml Schwefelsäure (p.a.; 1,84) und 150 ml Phosphorsäure (p.a.; 1,71) unter ständigem Rühren zugegeben, anschließend abgekühlt und Wasser auf 1 l verdünnt.

1.4 Kaliumdichromatlösung (N/10)

4,904 g Kaliumdichromat (p.a.; getrocknet bis zur Gewichtskonstanz) werden in Wasser gelöst und auf 1 l verdünnt.

1.5 Natriumdiphenylaminsulfonatlösung

Man löst 2 g ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$) in 95 ml Wasser und 5 ml Schwefelsäure (p.a.; 1,84)

1.6 Salzsäure (1,19), p.a.

1.7 Flußsäure 40 % (1,13), p.a.

2. Arbeitsweise

2.1 Bestimmung des metallischen Eisens

Man gibt in einem 100 ml Meßkolben 0,5 - 1,00 g Sinter oder 0,2 g Eisenschwamm, leitet einige Minuten CO_2 durch und fügt 15 ml Wasser und 35 ml Eisen(III)-chlorid-Lösung hinzu. Es wird noch 2 - 3 min CO_2 in die Lösung geleitet. Dann verschließt man den Kolben mit einem Gummistopfen und schüttelt während 45 min. Anschließend füllt man den Kolben bis zur Marke mit Wasser auf, schüttelt erneut und läßt stehen, bis der Rückstand sich abgesetzt hat.

In einem 750 ml-Erlenmeyer-Kolben gibt man 300 ml Wasser, durch welches man während einige Minuten CO_2 leitet. Man gibt 50 ml der enthaltenen Lösung zu. Anschließend setzt man 30 ml Schwefelsäure-Phosphorsäure-Mischung und 3 Tropfen Indikator (1,5) zu und titriert mit Kaliumdichromatlösung, bis die Farbe von Gelb nach Grün und dann nach Violett umschlägt.

3. Bestimmung des zweiwertigen Eisens in Eisenschwamm

Wenn die Bestimmung des zweiwertigen Eisens (FeO) von Interesse ist, wird 9,4 g der Probe abgewogen und wie bei 2.1 gelöst. Anschließend wird unter CO_2 -Atmosphäre filtriert und der Rückstand mit Wasser gut ausgewaschen. Man gibt das Filter mit Rückstand in einem Erlenmeyer-Kolben, setzt 10 ml HCl (1,19) und 0,5 - 1 ml HF (40 %) hinzu, erhitzt 10 min unter CO_2 -Atmosphäre und läßt danach abkühlen.

Nach Zugabe von 30 ml Säuremischung und 3 Tropfen Indikatorlösung (1,5) wird mit Kaliumdichromatlösung titriert.

Berechnung:

$$\% \text{ Fe} = \frac{a \cdot n \cdot 5,585}{1/2 \cdot g \cdot 3}$$

a = ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung

g = Menge der Probe

n = Normalität der $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung

Anhang V

Eisen(III)-chlorid-Verfahren

THYSSEN NIEDERRHEIN AG, abgewandelt bei der August Thyssen-Hütte AG

1. Reagenzien

1.1 Ammoniumchloridlösung (10 %)

1.2 Eisen(III)-chlorid-Lösung

120 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in einem 1 l-Meßkolben auflösen und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

1.3 Schwefelsäure-Phosphorsäure-Mischung

Zu 600 ml Wasser werden vorsichtig 150 ml Schwefelsäure (p.a.; 1,84) und 150 ml Phosphorsäure (p.a.; 1,71) unter ständigem Rühren zugegeben, anschließend abgekühlt und mit Wasser auf 1 l verdünnt.

1.4 Kaliumdichromatlösung (N/10)

4,904 g Kaliumdichromat (p.a.; getrocknet bis zur Gewichtskonstanz) werden in Wasser gelöst und auf 1 l verdünnt (1 ml dieser Lösung entspricht 5 mg Fe).

1.5 Natriumdiphenylaminsulfonat-Lösung

Man löst 2 g ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$) in 95 ml Wasser und 5 ml Schwefelsäure (p.a.; 1,84)

2. Geräte

Übliches Laboratoriumsgerät, Kohlensäure- bzw. Argonflaschen und Magnetrührwerke.

3. Arbeitsweise

0,5 g (0,25 g) der Probe werden in einem 500 ml (250 ml)-Meßkolben, in dem sich ein Magnetrührer befindet, eingewogen. Die im Kolben befindliche Luft wird durch einen schwachen CO₂-Strom (Argonstrom) vorsichtig vertrieben. Anschließend versetzt man das Probenmaterial mit 200 ml (100 ml) Eisen(III)-chlorid-Lösung. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen und der CO₂-Strom (Argonstrom) auf 2 - 3 Blasen/sec reguliert. Nach Einschalten des Magnetrührwerkes läßt man die Lösung 30 min rühren. Danach wird der Kolben mit Ammoniumchlorid-Lösung (10 %) bis zur Marke aufgefüllt, geschüttelt und durch ein doppeltes Faltenfilter in einem Becherglas (erste Anteile verwerfen) filtriert. Es wird 50 bis 100 ml dieser Lösung in einem 600 ml-Becherglas abpipettiert, 30 bis 40 ml Schwefelsäure-Phosphorsäure-Gemisch mit einigen Tropfen Indikator (1,5) zugesetzt, mit Wasser bis auf 400 ml aufgefüllt und mit Kaliumdichromatlösung titriert, bis die Farbe der Lösung nach Violett umschlägt.

4. Berechnung

$$\% \text{ Fe}_{\text{met.}} = \frac{\text{ml K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 5 \cdot 100}{3 \cdot 1000 \cdot \text{Einwaage (ml Abnahme = mg)}}$$

Lebenslauf

Personalien

Name	Mahmoudian
Vorname	Taher
Geburtsort	Torbat/Iran
Geburtsdatum	1. Juli 1937
Zivilstand	verheirat, ein Kind
Eltern	Hadjar Mahmoudian, geb. Haschemian Said Abutorab Mahmoudian

Ausbildung

von 1947 - 1953	Volksschule
von 1953 - 1958	Oberschule und Abitur im naturwissenschaftlichen Zweig
von 1960 - 1963	Studium der Eisenhüttenkunde in Clausthal-Zellerfeld
1963	Beginn des Chemiestudiums in Göttingen
1967	Dipl.-Vorprüfung in Köln
von 1970 - 1971	Dipl.-Arbeit an der Ruhruniversität Bochum bei Prof. Dr. Specker
Sept. 1971	Dipl.-Prüfung

Tätigkeit

von Dez. 1971 bis Juli 1974	Laborleiter der Shahriar Industrial Group Ahwaz/Iran
von Okt. 1974 bis Nov. 1976	Wissenschaftlicher Assistent bei der August Thyssen-Hütte AG zwecks Promotionsarbeit
seit Dez. 1976	Wissenschaftlicher Assistent an dem Lehrstuhl für anorganische Chemie I der Ruhruniversität Bochum

